

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**ESTUDIO QUIMICO-FISICO DE LA PREPARACION POR EL
METODO SOL-GEL DE MATERIALES DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

D. FAUSTO RUBIO ALONSO

**Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

**Directores : Dr. D. José Luis Oteo Mazo
Dr. D. Juan Rubio Alonso**

**MADRID, Mayo 1994
INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO, C.S.I.C.**



* 5 3 0 9 5 5 3 1 1 1 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

*A Almudena, a mis padres
y a mi hermano.*

Agradecemos a Repsol-Química, S.A. el soporte económico que ha permitido la realización de este trabajo al amparo de los contratos de investigación suscritos en el período 1989-1993, y en especial a D. José Luis Pérez de Repsol-Química, S.A., promotor por parte de esta empresa de las investigaciones realizadas.

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, mi mayor agradecimiento a los Drs. D. José Luis Oteo Mazo y a D. Juan Rubio Alonso por haberme dirigido en la realización de esta Tesis Doctoral y sin cuya ayuda no hubiese podido salir adelante. En segundo lugar, a D. Santiago Lago como tutor en la Facultad de Químicas, a D. Carlos Menduiña Fernández como ponente de esta Tesis y a D. Antonio José Criado como supervisor de la misma.

También, mi más cordial agradecimiento a todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio y en especial a todas aquellas personas que han hecho las medidas experimentales necesarias para la realización de esta Tesis, a igual que a todos los compañeros del laboratorio.

A Consuelo Moncayo por su desinteresada participación en el arduo trabajo de escritura y corrección.

Agradecer a todos los familiares, compañeros y amigos por los ánimos que me han dado.

Y por último, y en especial, a Almudena Carrizo por su paciencia durante todo el tiempo que me ha llevado la realización de esta Tesis.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Durante estas dos últimas décadas el método sol-gel ha experimentado un gran desarrollo tanto en la obtención de nuevos materiales como en la mejora de las propiedades de materiales ya existentes. En ambos sentidos el número de personas y grupos científicos ha crecido enormemente a nivel mundial, lo que ha dado lugar al aumento del número de trabajos publicados.

De una forma general, el proceso sol-gel consiste en la obtención de óxidos inorgánicos a partir de alcóxidos orgánicos de metales tales como Si, Zr, Y, Al, etc., los cuales son hidrolizados por moléculas de agua, posteriormente policondensan los hidróxidos formados y finalmente éstos son deshidratados y consolidados a altas temperaturas.

Sin embargo, a pesar de la relativa simplicidad del proceso sol-gel aún quedan muchas cuestiones sin resolver, incluso en los casos más sencillos o más estudiados. Como ejemplo de esto podemos mencionar la gelificación de la molécula de tetraetilortosilicato (TEOS) hidrolizada. Posiblemente la hidrólisis y policondensación del TEOS ha sido la más estudiada, conociéndose el tiempo que tarda en gelificar en función de pH, temperatura, iones presentes, etc; sin embargo en qué momento (tiempo) se hidroliza o comienza la policondensación en función de dichas variables está aún sin determinar. Este es uno de los objetivos propuestos para esta Tesis Doctoral, conocer a que tiempo se hidroliza totalmente dicha molécula en unas condiciones predeterminadas e, igualmente, a que tiempo tiene lugar para la molécula de TPOZ (Tetrapropóxido de zirconio). Al igual que el TEOS este alcóxido de zirconio (TPOZ) también ha sido muy estudiado. La elección de ambos alcóxidos está motivada por el sistema que forman juntos, sílice-zircona ($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$), el cual es uno de los fundamentales en el campo de la cerámica y del vidrio.

Por otro lado, también es de sobra conocido por todas aquellas personas que utilizan el método sol-gel que el TEOS, e igualmente ciertas composiciones TEOS-TPOZ, gelificado, al ser tratadas a temperaturas próximas a 1000°C proporciona vidrios de sílice o sílice-zircona. Esto ha sido confirmado por medidas de espectroscopía infrarroja y difracción de Rayos X. Sin embargo, no se sabe nada de como es energéticamente su superficie, es decir, su estructura puede ser vítrea o amorfa pero su superficie no serlo. Por ello es el otro objetivo de esta Tesis Doctoral cuantificar, desde el punto de vista energético, las superficies de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtenidas y determinar si se comportan como vidrios.

En base a estos dos objetivos propuestos, determinación de tiempos de hidrólisis y policondensación de mezclas TEOS/TPOZ y de la cuantificación energética de la superficie de los materiales obtenidos, ha sido llevada a cabo esta Tesis Doctoral. Para ello se han desarrollado lo máximo posible el análisis de los espectros infrarrojos y la adsorción gas-sólido. Sin embargo la utilización de otras técnicas experimentales (ATD, DSC, DRX), ha servido, además de completar y confirmar las conclusiones obtenidas, por las dos técnicas fundamentales (IR, adsorción gas-sólido), para obtener otros importantes conocimientos hasta ahora desconocidos del proceso sol-gel en el sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

ÍNDICE

[illegible]

I.5.- Estructura de los materiales de acuerdo con modelos fractales.....	86
II.- EXPERIMENTAL.....	92
II.1.- Materias primas.....	92
II.2.- Proceso de adición e hidrólisis.....	93
II.3.- Proceso de secado.....	95
II.4.- Tratamiento térmico.....	95
II.5.- Adsorción de vapores orgánicos a dilución infinita.....	96
III.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	97
III.1.- Cromatografía a dilución infinita.....	97
III.2.- Espectroscopía infrarroja.....	99
III.3.- Superficie específica y porosidad.....	102
III.4.- Calorimetría Diferencial de Barrido.....	105
III.5.- Análisis termodiferencial y termogravimétrico.....	105
III.6.- Difracción de Rayos X.....	107
III.7.- Microscopía Electrónica de Barrido.....	107
IV.- RESULTADOS	108
Estudio de las etapas involucradas en la obtención de vidrios por el método sol-gel.....	108
IV.1.- Etapa de adición.....	108
IV.1.1.- Espectroscopía infrarroja de la etapa de adición de agua al TEOS.....	108
IV.1.2.- Espectroscopía infrarroja de la etapa de adición de agua al TPOZ.....	112
IV.1.3.- Espectroscopía infrarroja de la etapa de adición de agua a diferentes relaciones molares TEOS/TPOZ.....	119
IV.1.4.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja de la etapa de adición de agua al TEOS.....	132
IV.1.5.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja de la etapa de adición de agua al TPOZ.....	142
IV.1.6.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja de la etapa de adición de agua a diferentes relaciones molares TEOS/TPOZ.....	155

IV.2.- Etapa de gelificación.....	179
IV.2.1.- Espectroscopía infrarroja de la gelificación de un sol de TEOS.....	179
IV.2.2.- Espectroscopía infrarroja de la etapa de obtención de un precipitado de hidróxido de zirconio.....	183
IV.2.3.- Espectroscopía infrarroja de la etapa de gelificación de soles de diferentes relaciones molares TEOS/TPOZ.....	185
IV.2.4.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja de la etapa de gelificación de un sol de TEOS.....	196
IV.2.5.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja de la etapa de obtención de un precipitado de hidróxido de zirconio.....	207
IV.2.6.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja de la etapa de gelificación de soles de diferentes relaciones molares TEOS/TPOZ.....	214
IV.3.- Etapa de Secado.....	242
IV.3.1.- Pérdida en peso en la etapa de secado.....	242
IV.3.2.- Estudio mediante D.S.C. de la etapa de secado.....	245
IV.3.2.1.- Estudio mediante D.S.C. de la etapa de secado de un gel de sílice.....	245
IV.3.2.2.- Estudio mediante D.S.C. de la etapa de secado en el precipitado de hidróxido de zirconio.....	248
IV.3.2.3.- Estudio mediante D.S.C. de la etapa de secado en geles de diferente relación molar sílice/zircona.....	252
IV.3.3.- Espectroscopía infrarroja de la etapa de secado en el gel de sílice.....	262
IV.3.4.- Espectroscopía infrarroja de la etapa de secado en el precipitado de hidróxido de zirconio.....	265
IV.3.5.- Espectroscopía infrarroja de la etapa de secado en geles de diferente relación molar sílice/zircona.....	267
IV.3.6.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja en la etapa de secado de un gel de sílice.....	279
IV.3.7.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja en la etapa de secado del precipitado de hidróxido de zirconio.....	289
IV.3.8.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja en la etapa de secado de geles de diferente relación molar sílice/zircona.....	297

IV.4.- Etapa de Consolidación.....	320
IV.4.1.- Análisis termo-diferencial y termogravimétrico en la etapa de consolidación.....	320
IV.4.1.1.- Estudio ATD/TG en el gel de sílice.....	321
IV.4.1.2.- Estudio ATD/TG en el precipitado de hidróxido de zirconio.....	323
IV.4.1.3.- Estudio ATD/TG en el gel de relación molar sílice/zircona 84/16.....	325
IV.4.1.4.- Estudio ATD/TG en el gel de relación molar sílice/zircona 50/50.....	327
IV.4.1.5.- Estudio ATD/TG en el gel de relación molar sílice zircona 25/75.....	329
IV.4.2.- Pérdida en peso en la etapa de consolidación.....	331
IV.4.3.- Estudio mediante D.S.C de la etapa de consolidación.....	333
IV.4.3.1.- Estudio mediante D.S.C. de la etapa de consolidación del gel de sílice.....	333
IV.4.3.2.- Estudio mediante D.S.C. de la etapa de consolidación del precipitado de hidróxido de zirconio.....	336
IV.4.3.3.- Estudio mediante D.S.C. de la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.....	341
IV.4.4.- Espectroscopía infrarroja en la etapa de consolidación de un gel de sílice.....	348
IV.4.5.- Espectroscopía infrarroja en la etapa de consolidación del precipitado de hidróxido de zirconio.....	353
IV.4.6.- Espectroscopía infrarroja en la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.....	357
IV.4.7.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja en la etapa de consolidación de un gel de sílice.....	369
IV.4.8.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja en la etapa de consolidación del precipitado de hidróxido de zirconio.....	379
IV.4.9.- Análisis semicuantitativo de la espectroscopía infrarroja en la etapa de consolidación de geles de diferentes relaciones molares sílice/zircona.....	387

V.- ADSORCIÓN.....	411
V.1.- Introducción.....	411
V.1.1.- Difracción de Rayos X.....	411
V.1.1.1.- Difracción de Rayos X en el gel de sílice.....	411
V.1.1.2.- Difracción de Rayos X en el precipitado de hidróxido de zirconio.....	412
V.1.1.3.- Difracción de Rayos X en el gel de relación molar sílice/zircona 84/16.....	415
V.1.1.4.- Difracción de Rayos X en el gel de relación molar sílice/zircona 50/50.....	416
V.1.1.5.- Difracción de Rayos X en el gel de relación molar sílice/zircona 25/75.....	417
V.1.2.- Microscopía electrónica de barrido.....	419
V.1.2.1.- M.E.B. en el gel de sílice tratado térmicamente.....	419
V.1.2.2.- M.E.B. en el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.....	423
V.1.2.3.- M.E.B. en geles de diferente relación molar sílice/zircona tratados térmicamente.....	426
V.2.- Adsorción de Nitrógeno.....	432
V.2.1.- Adsorción de nitrógeno en el gel de sílice tratado térmicamente.....	434
V.2.1.1.- Análisis de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno en gel de sílice tratado térmicamente.....	436
V.2.2.- Adsorción de nitrógeno en el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.....	446
V.2.2.1.- Análisis de las isothermas de adsorción/desorción de de nitrógeno en el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.....	449
V.2.3.- Adsorción de nitrógeno en el gel de relación sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.....	459
V.2.3.1.- Análisis de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno en gel de relación sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.....	461
V.2.4.- Adsorción de nitrógeno en el gel de relación sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente.....	469

V.2.4.1.- Análisis de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno en el gel de relación sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente.....	471
V.2.5.- Adsorción de nitrógeno en el gel de relación sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente.....	480
V.2.5.1.- Análisis de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno en el gel de relación sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente.....	482
VI.- CROMATOGRAFIA A DILUCIÓN INFINITA.....	491
VI.1.- Cromatografía a dilución infinita en gel de sílice tratado térmicamente.....	491
VI.1.1.- Adsorción de n-alcanos.....	491
VI.1.2.- Adsorción de vapores polares.....	500
VI.2.- Cromatografía a dilución infinita en el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.....	508
VI.2.1.- Adsorción de n-alcanos.....	508
VI.2.2.- Adsorción de vapores polares.....	516
VI.3.- Cromatografía a dilución infinita en geles de diferente relación molar sílice/zircona tratados térmicamente.....	523
VI.3.1.- Adsorción de n-alcanos.....	523
VI.3.2.- Adsorción de vapores polares.....	538
VII.- ANÁLISIS DEL VIRIAL EN CROMATOGRAFÍA A DILUCIÓN INFINITA.....	553
VII.1.- Introducción.....	553
VII.2.- Análisis del virial en gel de sílice tratado térmicamente.....	556
VII.3.- Análisis del virial en el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.....	560
VII.4.- Análisis del virial en geles de diferente relación sílice/zircona tratados térmicamente.....	565
VIII.- ANÁLISIS FRACTAL. Determinación de la Constante Fractal de Superficie.....	579
VIII.1.- Análisis del fractal en gel de sílice tratado térmicamente.....	579
VIII.2.- Análisis del fractal en el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.....	580
VIII.3.- Análisis del fractal en geles de diferente relación sílice/zircona tratados térmicamente.....	582

XIX.- CONCLUSIONES..... 587

X.- BIBLIOGRAFÍA..... 594

I.-INTRODUCCIÓN

I.1.- PROCESO SOL-GEL.

El proceso "sol-gel" es utilizado para describir la preparación de vidrios y óxidos inorgánicos por métodos químicos donde los compuestos precursores pueden ser sales inorgánicas o compuestos metal-orgánicos (1).

La palabra "sol" describe la dispersión de coloides en líquidos. Los coloides pueden ser descritos como partículas sólidas de diámetros comprendidos entre 20 y 2000 Å cada una de las cuales contienen entre 1000 y 10^9 átomos (2). Cuando aumenta suficientemente la viscosidad de un sol, normalmente a través de la pérdida parcial de la fase líquida, éste se hace rígido. Este material rígido es denominado "gel".

Probablemente, los geles inorgánicos más ampliamente estudiados sean los geles de sílice y silicatos (3). De hecho, Thomas Graham realizó en 1864 amplias investigaciones del gel de sílice. En 1679, se obtuvo un vidrio uniforme de color rubí oro que puede ser considerado como el primer material realizado mediante el proceso "sol-gel", dispersión de coloides en un vidrio (3).

Los primeros productos comerciales aparecieron en el mercado hacia el año 1953. Un ejemplo de estos primeros productos fue la comercialización a gran escala de espejos de automóviles ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$) en 1959 y continuó con la producción de recubrimientos antirreflexión ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$) en 1964. A partir de entonces, la comercialización de nuevos productos ha aumentado notablemente (4).

El principal motivo para el desarrollo de este proceso es debido a que muchos de los vidrios obtenidos poseen una composición química idéntica con respecto a los vidrios obtenidos convencionalmente, es decir, mediante la fusión de los óxidos respectivos y posterior enfriamiento.

El proceso "sol-gel" no involucra la fusión de mezclas de materiales en crudo sino que se produce la mezcla de soluciones líquidas, generalmente a temperatura ambiente, las cuales reaccionan vía hidrólisis y polimerización y posterior deshidratación originando el gel sólido. El gel se libera de la mayor parte de los constituyentes orgánicos e hidroxilos para así densificar y dar lugar al vidrio. Frecuentemente, la temperatura que se necesita para la conversión del gel en vidrio no excede de la temperatura de transición vítrea. Así, es de interés científico investigar si la estructura y microestructura de los vidrios obtenidos mediante el proceso "sol-gel" es similar a los vidrios obtenidos por fusión. Tecnológicamente, es también importante hacer comparaciones entre los dos procesos de preparación de vidrios con la misma composición química.

Antes de poder comparar el método "sol-gel" y el método de fusión para la preparación de vidrios, es esencial que se comprenda el mecanismo de la formación del vidrio.

Normalmente, si se quiere obtener un vidrio común de silicato sódico cálcico, deben mezclarse íntimamente arena (cristales de cuarzo), cristales de carbonato de sodio y carbonato de calcio y otros productos en menor cantidad. Cuando la mezcla se calienta a temperaturas superiores a 1000 °C, el carbonato de sodio y el carbonato de calcio reaccionan con el cuarzo originando un silicato fundido y viscoso desprendiéndose CO_2 . Los pequeños cristales de cuarzo se rompen aumentando la velocidad de la reacción. Cuando se completa la reacción, hay a alta temperatura, un líquido iónico que consta de aniones silicato y cationes sodio y calcio (6). La estructura superficial de los aniones silicato depende ciertamente de la composición y también quizás de la temperatura (7). Sin embargo, la estructura detallada del fundido es todavía incierta. Probablemente, hay una mezcla de grupos Si-O formados mediante la polimerización de tetraedros de SiO_4 . Los tamaños de estos grupos son mucho menores que los de los cristales iniciales de cuarzo. Además, si los cristales pequeños de cuarzo tienen solamente oxígenos "puente", los productos de la reacción de los aniones silicato estarán compuestos por oxígenos "puente" y "no puente". A altas temperaturas, si se mantienen durante un largo período de tiempo el proceso de fusión, hay una homogeneización indiscutible en el estado líquido. Posteriormente, el líquido es enfriado uniforme y lentamente resultando un vidrio que puede considerarse homogéneo. Una prueba de la homogeneidad del vidrio obtenido mediante este procedimiento es la alta calidad óptica del mismo.

Un término especial relativo a los vidrios obtenidos por fusión es la pureza. Dicha pureza puede ser mejorada si las materias primas de partida son lo suficientemente puras. La pureza de los vidrios es, afectada adversamente, por las reacciones entre el silicato fundido y los materiales refractarios utilizados como contenedores debido a las elevadas temperaturas utilizadas. Particularmente, no son deseables óxidos de refractarios. Para evitar este problema, es aconsejable la utilización de contenedores de platino, ahora bien, dicha utilización vendrá afectada por los costes.

Como se ha comentado anteriormente, el proceso "sol-gel" no involucra una fusión de las materias primas sino que la obtención del vidrio se realiza mediante hidrólisis, polimerización y condensación generalmente a temperatura ambiente y posterior consolidación del vidrio a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea.

Alguna de las ventajas del proceso "sol-gel" frente al método convencional de fusión de óxidos son las siguientes (3,6) :

- 1.- Gran homogeneidad
- 2.- Gran pureza
- 3.- Menor temperatura de preparación lo que implica
 - a) Ahorro energético
 - b) Minimización de las pérdidas por evaporación
 - c) Minimización de la contaminación ambiental
 - d) Se eliminan reacciones con el horno de reacción
 - e) Se elimina la separación de fases
 - f) Se elimina la cristalización
- 4.- Nuevos sólidos no cristalinos distintos a los que se pueden conseguir por **fusión de vidrios normales.**
- 5.- Nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.
- 6.- Mejores productos vítreos a partir de las propiedades especiales del gel.
- 7.- Productos especiales como por ejemplo películas o recubrimientos.

Una de las ventajas inherentes al proceso "sol-gel" es el ahorro energético puesto que involucra temperaturas de tratamiento y consolidación del vidrio por debajo de los 1000 °C mientras que el método de fusión requiere temperaturas por encima de los 1400 °C y algunas veces mayores de 2000 °C.

Otra de las ventajas importantes es la polución ambiental. La producción industrial de vidrios necesita inevitablemente la utilización de gas-oil o gas para alcanzar las temperaturas necesarias para la fusión. A estas altas temperaturas, se forman sulfatos y, además, óxidos de nitrógeno produciendo con el tiempo la degradación medioambiental.

La ventaja más prometedora respecto al método "sol-gel" posiblemente sea la posibilidad de obtención de **nuevos sólidos no cristalinos con propiedades mejoradas.** La preparación de fibras resistentes al ataque alcalino mediante la introducción en la fibra de altas concentraciones de óxidos de zirconio es un ejemplo de esta ventaja (8). En el campo de los vidrios metálicos, pueden prepararse nuevas fases cristalinas a partir de la rápida cristalización de metales líquidos.

Pero en el proceso "sol-gel" no todo son ventajas como es de esperar. Existen una serie de desventajas claras como por ejemplo el alto coste de las materias primas de partida debido a que dicha obtención se realiza mediante **síntesis complejas y posterior purificación de las mismas mediante destilación.** Otras desventajas del proceso son la existencia de poros, **hidroxilos y carbón residuales que origina problemas para ciertas aplicaciones de los vidrios** resultantes, así como los largos períodos necesarios para la formación del vidrio.

Probablemente, la más importante de todas ellas sea el elevado coste de las materias primas aunque puede ser compensado perfectamente por el ahorro energético que tiene lugar.

Siendo ambos métodos útiles para la obtención de vidrios, uno se podría preguntar si ambos vidrios poseen la misma estructura, propiedades, etc..

Yamane y col. (9) realizaron comparaciones entre un vidrio de sílice obtenido por fusión y otro de la misma composición química obtenido por el proceso "sol-gel". Las propiedades de uno y otro son prácticamente idénticas. Así, por ejemplo, las densidades respectivas son $2,20 \text{ gr cm}^{-3}$ para el vidrio obtenido por "sol-gel" y $2,21 \text{ gr cm}^{-3}$ para el obtenido por fusión. Los índices de refracción son, respectivamente, 1,457 y 1,458, la dureza Vickers (Kg mm^{-2}) son de 680 y 680-700, etc.. La leve diferencia existente entre ambos, probablemente sea debida a que el vidrio obtenido por el procedimiento "sol-gel" nunca se trata térmicamente por encima de la temperatura de transición vítrea y no se produce, por lo tanto, ninguna fusión. Decottignies y col. (10) compararon los espectros infrarrojos de ambos vidrios pudiendo observar como la diferencia entre ambos era prácticamente inexistente. Tanto los vidrios obtenidos por sol-gel como en la sílice vítrea aparecían prácticamente a la misma frecuencia las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión antisimétrica situadas en la zona de $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, las vibraciones correspondientes a los anillos del tetraedro de sílice situadas sobre 800 cm^{-1} y las correspondientes a la deformación del enlace Si-O-Si situada a 468 cm^{-1} . De todas formas, estas bandas se comentarán en el apartado correspondiente al estudio por espectroscopía infrarroja de vidrios.

No solamente en el vidrio de sílice existen estas similitudes sino que también los vidrios de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, vidrios de borosilicato, etc., poseen las mismas propiedades.

Como conclusión puede decirse que para composiciones químicas similares, la estructura superficial y propiedades de los vidrios obtenidos por el procedimiento "sol-gel" son análogas a los vidrios obtenidos por fusión.

La aplicación más interesante del proceso "sol-gel" es, como se ha mencionado anteriormente, la posibilidad de obtención de nuevos sólidos no cristalinos con mejoras en sus propiedades. Pero existen además otras aplicaciones tan importantes como la anterior como por ejemplo la obtención de fibras de vidrio y fibras cerámicas (8), debido a que por el método de fusión son extremadamente dificultosas, recubrimientos y láminas superconductoras, sólidos porosos y microesferas para rellenos de plásticos o contenedores de deuterio y tritio para experimentos de fusión nuclear, etc.,(3,5).

I.2.- OBTENCIÓN DE VIDRIOS POR EL MÉTODO SOL-GEL

I.2.1.- PRECURSORES

Antes de explicar las características fundamentales y factores que afectan a la obtención de vidrios por el método sol-gel se deben conocer que tipos de precursores existen.

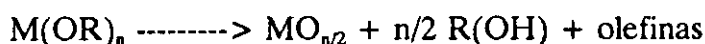
Los precursores utilizados en la preparación de materiales vítreos o cerámicos son los compuestos metal-orgánicos. Estos se diferencian de los organometálicos en la unión de la cadena orgánica al átomo metálico. En los compuestos metal-orgánicos los grupos orgánicos están unidos al metal por medio de los átomos de oxígeno mientras que en los compuestos organometálicos, esta unión se realiza mediante el átomo de carbono.

Los compuestos de especial interés para el método sol-gel son los denominados alcóxidos metálicos de fórmula $M(OR)_n$, formiatos, $M(HCOO)_n$, donde M es un metal de valencia n y R es un alquilo C_xH_{2x+1} . Las propiedades de estos compuestos pueden encontrarse en cualquier libro de química o en la literatura científica (35).

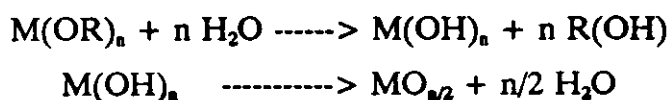
Los alcóxidos, $M(OR)_n$, son los compuestos más utilizados para la obtención de materiales vítreos o cerámicos. Los alcóxidos de metales de los grupos III y IV, los cuales constituyen una gran parte de las composiciones de vidrios o cerámicas, son, normalmente, líquidos volátiles que pueden ser fácilmente purificados por destilación. Alcóxidos de silicio, titanio, aluminio y boro, de alta pureza, pueden encontrarse comercialmente a costes relativamente bajos. Realmente, los alcóxidos de casi todos los metales pueden ser sintetizados (11,12).

La conversión de alcóxido metálico a óxido metálico puede realizarse mediante dos procedimientos:

1.- Degradación térmica.



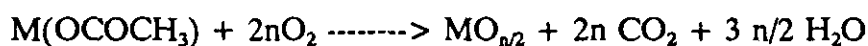
2.- Hidrólisis seguida de deshidratación.



Los productos obtenidos por degradación térmica consisten normalmente en partículas pequeñas de diámetro comprendido entre 20 y 50 Å.

Mediante la hidrólisis y deshidratación también se consiguen partículas pequeñas. Sin embargo, la reacción de hidrólisis de los alcóxidos puede ser controlada de forma que se pueda proceder de una forma ordenada a la polimerización. Esto es generalmente posible para aquellos alcóxidos en los que la reacción de hidrólisis es lenta, permitiendo así un grado de control del proceso.

Otro de los compuestos utilizados para la obtención de óxidos metálicos vía sol-gel son los denominados carboxilatos metálicos, de fórmula $M(OCOR)_n$. Los carboxilatos son de gran importancia cuando M es un metal del grupo I y II y R es un metilo en el carboxilato. Estos compuestos son acetatos de los metales del grupo I y II, solubles en agua y no son apropiados para formar alcóxidos. Estos compuestos no son volátiles, si bien pueden ser cristalizados y purificados a partir de soluciones líquidas. Los acetatos se descomponen térmicamente para dar lugar a óxidos según la reacción:



Algunas desventajas de estos compuestos son las de requerir un manejo muy especial debido a que al reaccionar con agua dan lugar al hidróxido correspondiente.

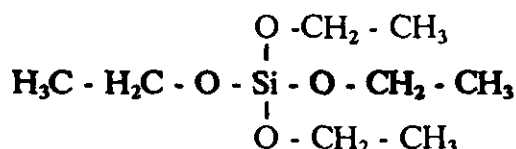
Existen además, un gran número de otras clases de compuestos metal-orgánicos con menores aplicaciones en los procesos de formación de productos cerámicos o vítreos, aunque no vamos a entrar a describirlos aquí (3,36,37).

1.2.2.- QUÍMICA DE LA FORMACIÓN DE VIDRIOS VÍA SOL-GEL.

Los principales pasos a seguir en el proceso de obtención de vidrios vía sol-gel son:

- 1.- Formación del gel mediante hidrólisis y condensación de los compuestos metal-orgánicos.
- 2.- Secado.
- 3.- Consolidación o densificación.

Uno de los compuestos metal-orgánicos más utilizados en la obtención de vidrios es el tetraetilortosilicato o más comúnmente denominado TEOS de fórmula estructural:



o bien $\text{Si}(\text{O-Et})_4$, y que será en el que nos basemos en la explicación de los tres pasos anteriormente mencionados. Hay que decir que la preparación de vidrios con otros constituyentes sigue una línea similar.

La hidrólisis sucede cuando TEOS y agua se mezclan en un mismo disolvente, que generalmente es el etanol debido a que el agua y el TEOS no son solubles entre sí apareciendo separación de fases líquidas mientras que si son miscibles las mezclas TEOS+etanol y agua+etanol. En la figura 1 se muestra el diagrama ternario de miscibilidad agua, TEOS, etanol en el cual puede observarse como la zona de inmiscibilidad es muy reducida.

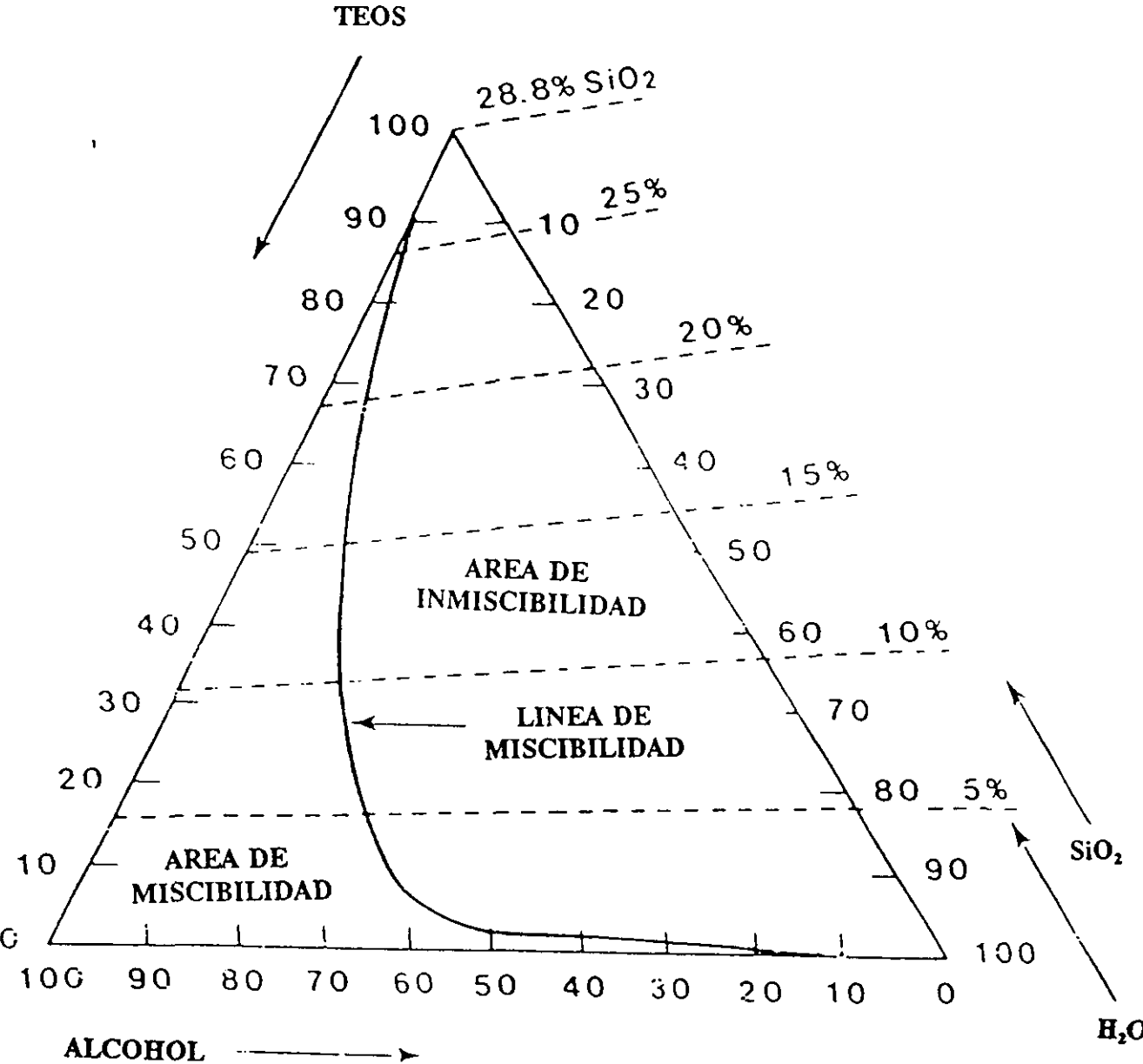
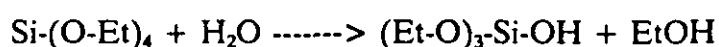


Figura 1.- Diagrama de fases ternario agua, TEOS y etanol.

Los productos intermedios que existen como resultado de la hidrólisis parcial son: grupos SiOH denominados silanoles y grupos OH-Si-(O-Et)₃, denominados etóxidos. La hidrólisis completa del TEOS origina ácido silícico. Sin embargo, esto no ocurre debido a que cuando se genera un grupo silanol, éste se condensa con un grupo etoxi mediante un oxígeno puente formando un grupo siloxano. Los productos intermedios de la reacción que permanecen solubles en el medio alcohol-agua son los silanoles, etoxisilanoles y polisilanoles.

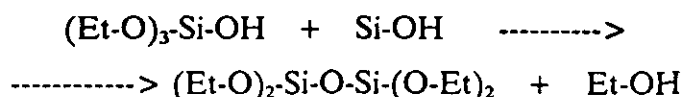
Esquemáticamente, la reacción de hidrólisis del TEOS puede representarse de la siguiente manera:



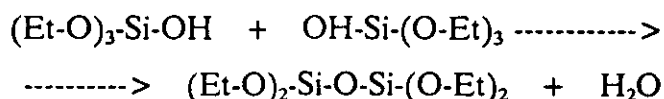
El mecanismo de esta reacción es una sustitución electrófila cuando el proceso está catalizado por un ácido y una sustitución nucleófila cuando es una base la que cataliza la reacción (17,18,38). La presencia de catalizadores de la reacción permite un control experimental de la velocidad y extensión de la reacción de hidrólisis (16,38).

La hidrólisis solamente puede ser descrita de una forma cualitativa. Esto es debido a que la polimerización o condensación ocurre simultáneamente al de hidrólisis.

El proceso de polimerización ocurre cuando un grupo silanol (SiOH) reacciona con un grupo etoxi según:



o bien cuando reaccionan dos grupos etoxi según:

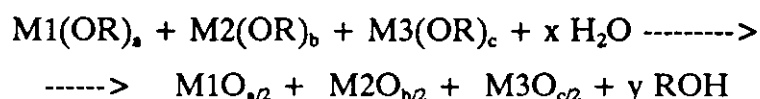


Como puede comprobarse, los productos de ambas reacciones son etanol y agua. De esta forma, la reacción evoluciona continuamente debido a que la polimerización regenera el agua utilizado en la hidrólisis.

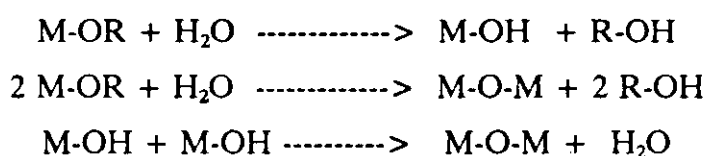
I.2.3.- OBTENCIÓN DE VIDRIOS MULTICOMPONENTE POR EL PROCESO SOL-GEL.

El objetivo principal en todas las preparaciones de óxidos multicomponentes es la de obtener inicialmente una solución en donde todos los compuestos sean miscibles entre si. Dicha mezcla puede ser considerada homogénea a nivel molecular y si se mantiene en la subsiguiente conversión a vidrios, se obtendrá un producto de muy alta homogeneidad. En la mayoría de los casos, puede observarse como los vidrios obtenidos de esta forma (baja temperatura) son indistinguibles de aquellos obtenidos por las técnicas convencionales de fusión de la mezcla de los óxidos a alta temperatura (27).

El método más simple de preparación de sistemas multicomponentes involucra, como se ha comentado anteriormente, la mezcla de los alcóxidos correspondientes en un disolvente orgánico (conveniente) y la posterior adición de agua para proceder a la hidrólisis de los mismos. La reacción puede representarse para un sistema de tres componentes:



Este método fue inicialmente utilizado por Schroeder y Dislich (4,33). Pero, esta reacción es mucho más compleja de lo que parece. La reacción involucra primeramente la hidrólisis de grupos metal-alcóxido convirtiéndose en hidróxidos metálicos y la subsecuente condensación de esos grupos entre sí o bien con grupos alcóxido no hidrolizados para originar productos que contienen uniones M-O-M denominados polímeros metal-metaloxanos (34).



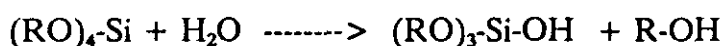
La complejidad de un sistema multicomponente hace que la investigación de los mecanismos de la reacción sea extremadamente difícil (39).

El problema principal que existe en el sistema multicomponente es la diferente velocidad de hidrólisis de los diferentes compuestos metal-orgánicos utilizados pudiendo originar inhomogeneidades en el producto final. Este es, particularmente, el caso para aquellos **materiales que contengan silicio. Cuando se produce una hidrólisis rápida mediante la adición** de aguas, la hidrólisis del alcóxido de silicio es muy lenta de forma que puede permanecer sustancialmente sin reaccionar mientras que los demás alcóxidos han reaccionado o precipitado

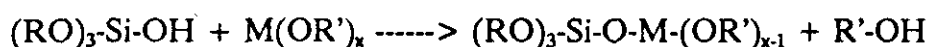
totalmente. Esto origina grandes inhomogeneidades en el producto final (1).

Uno de los métodos para evitar este problema es la de realizar la hidrólisis muy lentamente, por ejemplo mediante la atmósfera o en un medio alcohólico con una cierta cantidad de agua, etc.. De esta forma, se generan productos polimerizados continuando con un aumento de la viscosidad de la mezcla y finalmente la gelificación. Ahora bien, este proceso puede ser muy largo, de días e incluso semanas lo que no lo hace muy atractivo industrialmente.

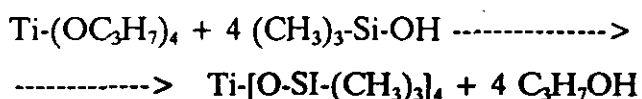
Otro método de evitar la variable velocidad de hidrólisis es la de hidrolizar parcialmente el alcóxido de silicio con una cantidad equimolecular de agua utilizando un catalizador ácido originando un trialcoxisilanol, el cual permanece en solución:



La adición de otros alcóxidos resulta la reacción entre ellos con la consiguiente formación de derivados metal-siloxanos:



Esta reacción es bien conocida y se ha utilizado para la preparación de muchos monómeros siloxi-metal y polímeros como por ejemplo:



Existen otros métodos de obtención de vidrios multicomponentes como la reacción de alcóxidos y sales o bien alcóxidos y óxidos o hidóxidos solubles en alcohol, etc., que no se va a comentar puesto que las reacciones son totalmente análogas (27,40).

El sistema caracterizado en esta Tesis Doctoral es un sistema bicomponente formado por TEOS y tetrapropóxido de zirconio que se denominará TPOZ.

1.2.4.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LOS PROCESO DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN.

El proceso de hidrólisis y posterior polimerización y condensación en la obtención de vidrios no es un proceso tan sencillo como aparentemente parece sino que viene influenciado por muchos factores externos. A continuación se comentarán brevemente algunos de estos

factores para la mejor comprensión del mecanismo de formación de vidrios.

I.2.4.1.- Influencia del precursor.

La elección del precursor es muy importante sobre todo cuando se desea obtener un vidrio multicomponente. Esto es debido a que la velocidad de hidrólisis varía considerablemente en función del alcóxido empleado.

Así, por ejemplo, la velocidad de hidrólisis del TEOS con respecto al tetrametilortosilicato es muy diferente. Generalmente, cuando se desean obtener vidrios multicomponentes se deben utilizar aquellos alcóxidos que posean una velocidad de hidrólisis muy próxima entre sí para así evitar la formación de zonas ricas en uno u otro componente.

Si los precursores metal-orgánicos poseen una gran diferencia de velocidad de hidrólisis, puede atenuarse la velocidad del más rápido mediante la adición a dicho compuesto de especies acomplejantes modificando así su estructura externa para evitar la rápida reacción con el agua.

I.2.4.2.- Influencia del alcohol.

La utilización de un alcohol en la etapa de hidrólisis viene motivada por el hecho, como se había comentado anteriormente, de que el alcóxido y el agua no son miscibles (13). De esta forma, se obtiene un gel homogéneo. Normalmente, el alcohol empleado debe coincidir con los radicales orgánicos del compuesto metal-orgánico, es decir, si se utiliza TEOS el alcohol utilizado será el etanol. Si no se utiliza el alcohol correspondiente a los radicales orgánicos se produce el fenómeno denominado reesterificación, es decir, un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal modificando la velocidad de hidrólisis.

También tiene importancia la cantidad de alcohol utilizada debido a que como en la hidrólisis se genera alcohol, es posible llegar a inhibir dicha etapa si hay un exceso del mismo (13).

I.2.4.3.- Influencia de la cantidad de agua.

En los compuestos metal-orgánicos donde el átomo metálico posee valencia IV, éste se encuentra unido a cuatro radicales orgánicos. La cantidad necesaria para proceder a la hidrólisis sería por tanto de cuatro moles de agua por un mol de alcóxido. De todas formas, es necesario el control del contenido de agua debido a que puede impedir la evolución del proceso de condensación si existiese una cantidad excesiva puesto que en dicho proceso se genera agua. La proporción utilizada normalmente es la de cuatro a dieciséis moles de agua

por mol de alcóxido (14).

Se ha encontrado que la utilización de una gran cantidad de agua favorece la formación de redes tridimensionales, es decir, la formación de geles monolíticos y en consecuencia vidrios monolíticos, mientras que si la cantidad de agua utilizada es pequeña (menor de la estequiométrica) se favorece la formación de polímeros lineales (15).

I.2.4.4.- Influencia de catalizadores ácidos o básicos.

Los catalizadores ácidos o básicos, generalmente HCl y NH_4OH , son utilizados para incrementar la velocidad de la reacción sol-gel. Una excelente discusión sobre el papel de los catalizadores se expone en el artículo de Pope y Mackenzie (16).

Cuando el pH del medio es menor de 2,5, la hidrólisis ocurre mediante un mecanismo de ataque electrófilo y la reacción es rápida en comparación con la reacción de polimerización y condensación. Hay una gran distribución de especies que han experimentado varios grados de condensación (17), obteniéndose polímeros de tipo lineal ligeramente entrecruzados (1).

Cuando el pH del medio es mayor de 2,5 la hidrólisis y polimerización ocurre mediante un mecanismo de ataque nucleófilo (18) y la reacción de hidrólisis es lenta comparada con la reacción de condensación (17), obteniéndose polímeros fuertemente entrecruzados generando estructuras tridimensionales (1).

La forma final del producto depende enormemente del pH de la reacción. Así, según Nogami y col. (14) si el catalizador es NH_4OH el gel obtenido está formado por numerosas partículas esféricas mientras que si el catalizador es HCl no se obtienen dichas partículas. A su vez si el pH es ácido, la velocidad de gelificación es diez veces menor que si el catalizador es básico.

Aelion y col. (38) encontraron que la reacción de hidrólisis era de segundo orden cuando estaba catalizada por un ácido y de primer orden cuando era catalizada por una base.

I.2.4.5.- Influencia de la temperatura.

La temperatura es otro de los factores importantes que modifican drásticamente la velocidad del proceso. Así, Boonstra y col (19) pudieron observar que para un sol formado por TEOS, etanol y agua en relación 1:4:2,5 y HCl como catalizador, el tiempo de hidrólisis para la temperatura de 50 °C disminuía aproximadamente por un factor de 3 con respecto a la temperatura de 25 °C.

Existen además otros factores que influyen en el proceso sol-gel pero que son de menor importancia como por ejemplo la realización de proceso en una primera etapa en medio ácido

y en una segunda etapa en medio básico, la adición de agentes desecantes (20), etc., que no se va a entrar en consideración.

I.2.5.- SECADO.

El proceso de secado del gel consiste en la eliminación de la fase líquida intersticial. Cuando un gel "húmedo" se seca, se observan una serie de sucesos a escala macroscópica que son:

- 1.- Contracción progresiva y endurecimiento.
- 2.- Desarrollo de las tensiones.
- 3.- Fragmentación como consecuencia de las tensiones.

Cuando un líquido se evapora de un material poroso, la fase sólida está sujeta a fuerzas debido al fenómeno de capilaridad en la interfase líquido-gas-sólido. La presión de capilaridad Δp desarrollada a través de una interfase curva de radios principales R_1 y R_2 viene dada por la fórmula de Laplace:

$$\Delta p = \gamma (1/R_1 + 1/R_2) \tag{1}$$

donde γ es la tensión superficial. Para un capilar cilíndrico de radio r y un líquido con ángulo de contacto θ , la presión viene dada por

$$\Delta p = p_r = (2 \gamma \cos \theta)/r \tag{2}$$

En la figura 2 se muestra el caso más sencillo posible correspondiente a un poro cilíndrico (21). La presión Δp es proporcional a la tensión superficial γ en la interfase aire líquido y es inversamente proporcional al radio de poro r .

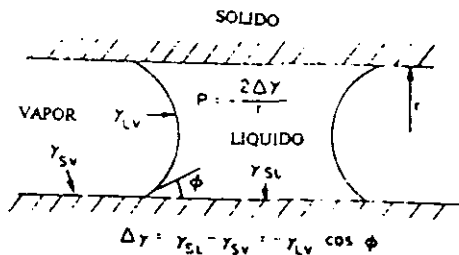


Figura 2.- Ilustración esquemática de la sección transversal de un líquido en el interior de un poro de radio r , donde γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{vl} son las energías en la interfase sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor respectivamente. θ es el ángulo de mojado y P es la presión hidrostática del líquido.

En la figura 3 se muestra la presión Δp en función de un radio de poro, r . Puede observarse que las fuerzas capilares pueden ser considerables para poros pequeños. De esta forma, la presión generada por la acción del agua y disolventes ocluida en el interior de los poros se transmite a las paredes de los capilares produciendo una tensión radial de cizalladura máxima en la superficie de la pared (22).

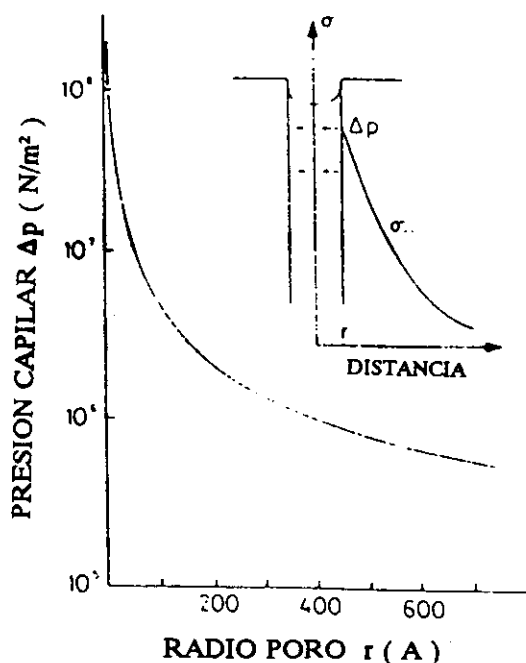


Figura 3.- Presión capilar (Δp) en función del radio de poro para capilares que contengan agua.

Para poros de diferentes tamaños y que se encuentren próximos entre si, se genera una tensión diferencial que es máxima cuando un poro de tamaño pequeño es vecino de un poro de gran tamaño. De esta forma, si la resistencia a la tensión del gel es menor que la tensión generada por el poro de menor tamaño comienzan a generarse fracturas (23).

Sin embargo, pueden seguirse varias estrategias para evitar las roturas. Son posibles las siguientes (22):

- 1.- Aumentar de la tensión del gel mediante refuerzo.
- 2.- Aumentar el tamaño de los poros.
- 3.- Reducir la tensión superficial del líquido.
- 4.- Generar que la superficie sea hidrofóbica.
- 5.- Realización del proceso en condiciones hipercríticas donde la interfase líquido-vapor desaparece.
- 6.- Evacuar el disolvente mediante secado en frío.

La utilización de disolventes con pequeña tensión superficial solamente es eficiente cuando el gel presenta grandes tamaños de poros. Este proceso es complicado debido a que es necesaria la compatibilidad, en la mezcla inicial, de los líquidos que asegure una polimerización homogénea.

Sustancias tensioactivas las cuales poseen una tensión superficial pequeña pueden ser utilizadas como sustancias disminuidoras del ángulo de mojado en la fase sólida. Dichas sustancias son los derivados orgánicos del amoníaco y amoníaco propiamente dicho (24).

El incremento del radio de poro se consigue mediante la adición de sustancias extrañas o bien variando las condiciones de hidrólisis.

La mejora de las propiedades mecánicas del gel se obtienen mediante el proceso de envejecimiento. **A más largo tiempo de envejecimiento mejores propiedades mecánicas.** También puede adicionarse "sílice activa" durante el proceso de gelificación.

Otro de los procedimientos utilizados para aumentar la rigidez del gel es la sustitución de los grupos alcóxido residuales por grupos hidroxilo mediante la inmersión del gel en una solución de alto contenido en agua (25).

Pero, probablemente, la vía más eficiente para la eliminación de la tensión superficial del líquido sea la supresión de la interfase líquido-vapor operando en condiciones hipercríticas (26).

I.2.6.- CONSOLIDACIÓN

La consolidación es un proceso por el cual los geles secos con un elevado volumen de poros son tratados térmicamente para su conversión en un vidrio homogéneo libre de porosidad (23). La consolidación se realiza mediante un proceso de sinterización en el cual se producen cambios químicos y estructurales. Estos cambios son:

- 1.- Desorción física del agua de las paredes de los microporos.
- 2.- Pirólisis de los grupos orgánicos residuales.
- 3.- Condensación de la polimerización.
- 4.- Formación y eliminación de los microporos.
- 5.- Sinterización viscosa

La densificación o consolidación del gel depende fuertemente de su microestructura o textura y probablemente el aspecto más importante sea la distribución del tamaño de poros. Por ejemplo, los geles que poseen únicamente poros pequeños tienden a romperse cuando se tratan a alta temperatura mientras que si los poros son grandes el gel puede sinterizarse sin

muchos problemas (27).

Otro de los parámetros que hay que tener en cuenta en el proceso de consolidación es la existencia de grupos hidroxilo y grupos de alcóxidos residuales. Los grupos hidroxilos existen generalmente como silanoles recubriendo la superficie del esqueleto de sílice. Alguno de los silanoles están unidos por puentes de hidrógeno a agua molecular que se encuentra en los microporos (28). El número de silanoles, agua molecular y agua encerrada en clusters varía de un gel a otro dependiendo de la distribución del tamaño de los poros.

Si el gel se obtiene mediante la acción de un catalizador ácido, HCl, se generan únicamente poros de pequeño tamaño. Estos tienen una cantidad considerable de agua molecular mientras que si el catalizador es básico se generan poros de gran tamaño teniendo únicamente una pequeña cantidad de agua molecular. Cuando se calienta el gel, este agua se difunde hacia la superficie a través de la red de microporos y se elimina mediante evaporación (14).

Si el gel contiene muchos grupos hidroxilos, éstos se acumulan gradualmente en forma de vapor de agua debido a la generación sucesiva de agua a partir de los silanoles. El vapor de agua acumulada genera altas presiones, como se comentó anteriormente, produciendo la fractura del gel.

Los compuestos orgánicos residuales son atribuidos a grupos alcóxido que no han reaccionado (29). Estos se descomponen mediante tratamiento térmico convirtiéndose en gas o carbón dependiendo de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera que rodea al gel. Si se genera carbón en la microestructura debido a la pequeña presión parcial de oxígeno, se producen tensiones locales rompiéndose el gel cuando se somete a mayor tratamiento térmico. Si todos los grupos orgánicos han sido eliminados en forma de gas, se originan poros de pequeño tamaño con las anteriores consecuencias. Sin embargo, la formación de estos poros no es tan importante como la formación de carbón.

Las reacciones que ocurren cuando se calienta un material están acompañadas por una ganancia o pérdida de calor y también por una pérdida de peso. Si hay algún proceso en el cual se produce una gran absorción o pérdida de calor durante el proceso de densificación, el tratamiento térmico en el rango de temperaturas donde ocurran estas reacciones deben ser llevadas muy cuidadosamente de forma que en el gel no se produzcan tensiones debido a un repentino cambio de su propia temperatura.

Cuando se somete el gel a tratamiento térmico se produce un cambio estructural en el esqueleto de la sílice debido al desarrollo de enlaces Si-O. Estos enlaces se forman por la deshidratación de los grupos silanoles (3,30,31). A su vez, se va reduciendo el tamaño de los

poros incrementándose la densidad real hasta alcanzar prácticamente la densidad de la sílice fundida y disminuyendo la densidad y aumentando la contracción por la misma causa.

El efecto de la temperatura para la eliminación de los microporos es diferente para cada gel dependiendo de la forma de obtención. Así, si el gel contiene únicamente poros de pequeño tamaño, la pérdida total de los mismos se consigue aproximadamente a 700 °C, por debajo de la temperatura de transición vítrea mientras que si los poros son de gran tamaño, éstos permanecen incluso hasta los 1200 °C.

Para poder obtener vidrios monolíticos sin fracturas a partir de geles de pequeño tamaño de poro, es necesario tomar medidas especiales en los rangos de temperatura donde pueden producirse tensiones. El calentamiento muy lento es uno de los caminos para evitar fracturas. Una técnica más efectiva es la de mantener el gel isotérmicamente a la temperatura apropiada que permita completar todas las reacciones que ocurran antes de proceder al siguiente paso. Uno de los ejemplos de calentamiento cíclicos (32), se muestra en la figura 4.

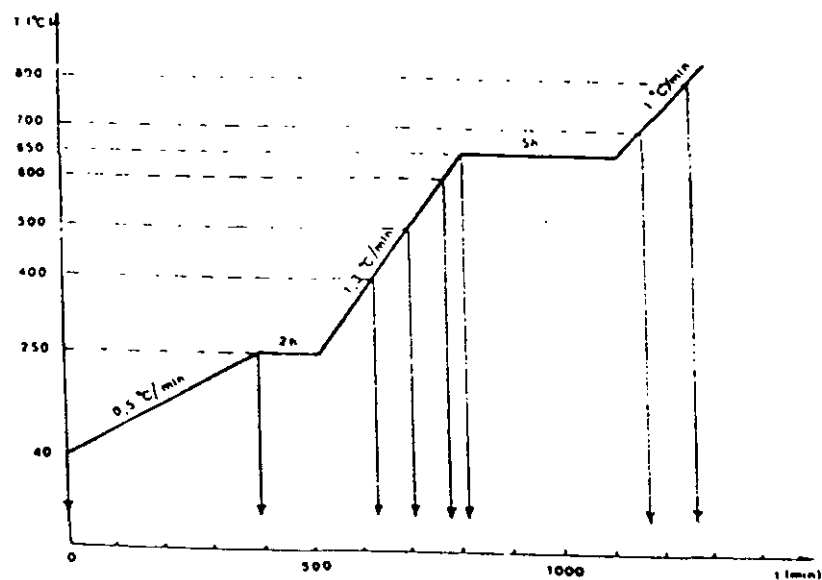


Figura 4.- Ejemplo de calentamiento cíclico para evitar tensiones que producen la ruptura del gel.

I.3.- ESTUDIOS INFRARROJOS

INTRODUCCIÓN

En la síntesis sol-gel de vidrios a partir de compuestos metal-orgánicos las soluciones de partida se convierten en geles húmedos, geles secos y finalmente en vidrios mediante procesos físicos y químicos. Estos procesos son: reacción de hidrólisis, policondensación de los compuestos metal-orgánicos, vaporización de los solventes y densificación y sinterización del gel. Todas las etapas involucradas en estos procesos pueden ser estudiadas y seguidas mediante espectroscopía infrarroja. Sin embargo, la complejidad de los espectros IR en las materias primas de partida y por supuesto la dificultad en la interpretación impide, de alguna forma, su extensiva utilización especialmente en el sistema sol-gel. De todas formas esta dificultad implica la realización de un estudio lo más exhaustivo posible de dichos procesos sol-gel.

El estudio del proceso sol-gel mediante la técnica de espectroscopía infrarroja se llevará a cabo en tres etapas. La primera de ellas será el estudio de las materias primas, la segunda el proceso de hidrólisis y condensación y el tercero y último el estudio del secado y consolidación mediante tratamiento térmico.

I.3.1.- ESPECTROS VIBRACIONALES Y ESTRUCTURAS DE MOLÉCULAS TIPO $X(YR)_4$.

Las moléculas de TEOS y TPOZ, materias primas de partida, pueden asignarse a estructuras tipo $X(YR)_4$ en la que los cuatro grupos YR son equivalentes, $-O-CH_2-CH_3$ en el caso del TEOS y $-O-CH_2-CH_2-CH_3$ en el caso del TPOZ. Probablemente, dichas moléculas presenten ciertas restricciones a la rotación de los grupos YR alrededor de los enlaces XY debido a la geometría de la molécula, es decir, cierto impedimento estérico, y debido también a la presencia de barreras de potencial. Las restricciones a la rotación dependen principalmente de los tamaños de los grupos X, Y y R y decrece tanto más cuanto más grande es el átomo central. Esto conduce a la conclusión de que deben considerarse en particular, dos configuraciones principales de simetrías S_4 y D_{2d} (41). En estas dos configuraciones, los grupos YR oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio.

Las simetrías D_{2d} y S_4 poseen nueve configuraciones diferentes. Tres de ellas tienen simetrías D_{2d} y las seis restantes S_4 como se muestra en la figura 4.

En dicha figura, los enlaces O-C de los grupos etilo son aproximadamente perpendiculares a los planos formados por los tres átomos de oxígeno. El ángulo β en la primera configuración indica que el enlace O_3-C_3 es casi perpendicular al plano $O_2 O_3 O_4$, etc..

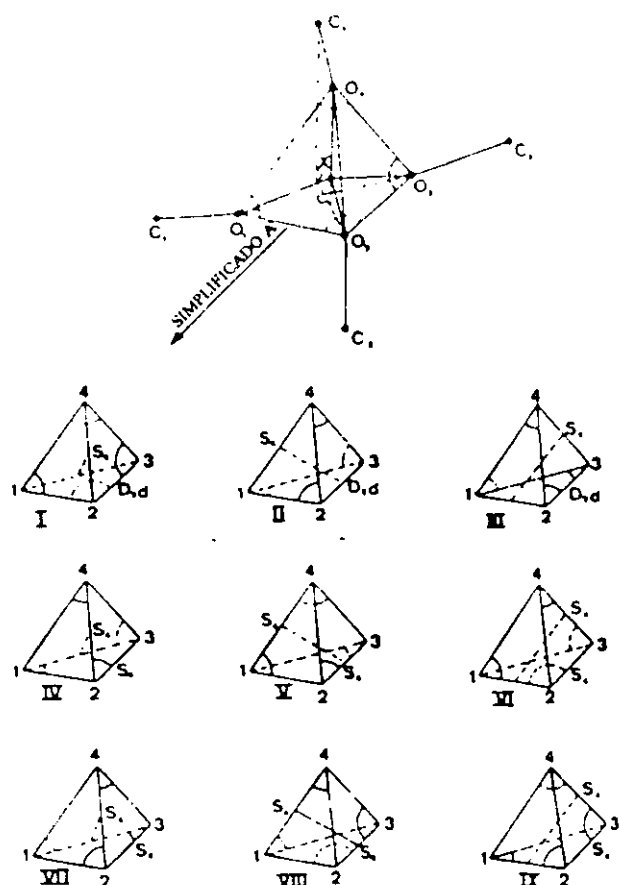


Figura 4.- Las nueve configuraciones diferentes de simetrías D_{2d} y S_4 para los enlaces O-C en moléculas tipo $X(YR)_4$.

Los enlaces resultantes entre los átomos de oxígeno de SiO_4 y los átomos de carbono de los grupos etilo o propilo son prácticamente perpendiculares a los planos formados por los tres átomos de oxígeno. Las posiciones de los enlaces O-Et se indican en dicha figura mediante ángulos. Puesto que en cada vértice del tetraedro se unen tres planos, son posibles, en principio, tres direcciones para los enlaces O-Et. El impedimento estérico restringe el número de posibilidades de tal forma que a cada plano del tetraedro $O_1 O_2 O_3 O_4$ le corresponde únicamente un enlace O-Et que es casi perpendicular al plano del tetraedro. Aplicando el mismo argumento, a cada plano formado por tres átomos de oxígeno le corresponde solamente un ángulo. Esta norma conduce a la existencia de nueve configuraciones únicamente.

La existencia de únicamente nueve configuraciones se demuestra de la siguiente forma: Los cuatro grupos etilo se corresponden con los cuatro planos. A cada plano le corresponde un grupo etilo originando, de esta forma, $4! = 24$ configuraciones. Ahora bien, el enlace O_1-C_1 no puede pertenecer al plano $O_2 O_3 O_4$ y al igual con los otros enlaces, llegándose a la conclusión de la no existencia de 15 configuraciones. De esta forma, $24 - 15 = 9$ configuraciones resultantes.

Las configuraciones I, II y III de dicha figura están caracterizadas por parejas de ángulos teniendo en común un vértice de forma que poseen simetría D_{2d} . Las seis configuraciones restantes están caracterizadas por el hecho de que cada ángulo tiene un vértice diferente. Por ejemplo en la figura 4, los ángulos 1, 2, 3 y 4 tienen vértices 2:3, 3:4, 1:4 y 1:2 respectivamente, de forma que su simetría es S_4 . Los pesos estadísticos de las configuraciones con simetría D_{2d} y S_4 se encuentran en la proporción 1:2 (42).

I.3.2.- ANÁLISIS VIBRACIONAL.

En la Tabla I se muestran las absorciones IR y Raman para el TEOS así como su asignación y descripción aproximada.

En la Tabla II se analizan las 93 bandas fundamentales de vibración para el TEOS. En este compuesto, la mayor simetría posible para el grupo $-O-CH_2-CH_3$ es C_s . Los grupos alquilo en las moléculas $X(OR)_4$ se unen entre sí a través de un sistema consistente en enlaces bien localizados. Como consecuencia de ello, el acoplamiento entre la mayoría de las vibraciones de los grupos alquilo diferentes es muy pequeña. En la Tabla III se muestra el análisis de las vibraciones de simetría C_s , incluyendo las actividades en IR y Raman para los grupos etilo.

Las asignaciones se basan en: simetrías T_d para la parte XO_4 , D_{2d} y S_4 para la parte $X(OC)_4$ y C_s para la parte R de las moléculas $X(OR)_4$. En dichas moléculas, están presentes rotaciones internas de forma que la simetría de las moléculas se desvía en la práctica de las simetrías T_d , D_{2d} y S_4 las cuales incorporan distintas desviaciones a partir de las reglas de selección válidas para esas simetrías (42,43).

A continuación se mencionan los argumentos utilizados para llegar a las configuraciones dadas en la Tabla I así como las abreviaturas utilizadas: Bandas Raman polarizadas que se corresponden con vibraciones totalmente simétricas (1 p) y bandas Raman despolarizadas debidas a vibraciones asimétricas (1 dp); bandas Raman despolarizadas que pueden ser asignadas algunas veces a vibraciones correspondientes a especies totalmente simétricas (2 dp) (42).

Las asignaciones correspondientes a la tensión C-H en la región $3050-2800\text{ cm}^{-1}$ y a las vibraciones CH_3 en la región $1490-1360\text{ cm}^{-1}$ se realizan utilizando argumentos 1 p, 1 dp y 2 dp.

Las bandas que aparecen en la región espectral comprendida en la zona $1500-1290\text{ cm}^{-1}$ son debidas probablemente a deformaciones producidas por el grupo etilo.

Una de las bandas a 795 y 810 cm^{-1} se asigna a la tensión asimétrica SiO_4 , utilizando argumento 1 dp.

TABLA I

Absorciones infrarrojas y Raman del espectro del $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ líquido

IR 35°C	Raman T° ambiente	Asignación y descripción aproximada
316 d	312 (md)	SiO_4 def. ($\approx \text{F}_2$ en T_d)
	406 (md)	SiOC def.
478 f		OCC def. (A' en C_s)
656 d	652 (f) ≤ 0.2	SiO_4 t. simétrica
795 mf	795 (m) dp	SiO_4 t. asimétrica
810 m, h	812 (m) dp	CH_2 rock (A'' en C_s)
	933 (m) p	CC t. (A' en C_s) _x
968 mf	962 (m) dp	CH_3 rock
	1089 (f) p	OC t. simétrica
1080 mf	1090(d,a) dp	OC t. asimétrica
1103 mf	1090(d,a) dp	OC t. asimétrica
1168 f		CH_3 rock
1362 m-f	1362 (md)	CH_3 def. simétrica (A' en C_s)
1393 f	1393 (d) dp	CH_2 wagg. (A'' en C_s)
1444 f	1444 (f) dp	CH_3 def. asim. (A' y A'' en C_s)
1457 m-f, h	1458 (h) dp	CH_3 d. asim. (A' y A'' en C_s)
1484 m-f	1484 (m-f) dp	CH_2 bend (A' en C_s)
2900 mf	2891 (f) < 0.3	CH_3 t. sim. (A' en C_s)
2930 mf	2930 (mf) < 0.3	CH_2 t. sim. (A' en C_s)
2980 mf	2977 (f) dp	CH_3 t. asim. (A' y A'' en C_s) y CH_2 t. asim. (A'' en C_s)

TABLA II
Análisis de las coordenadas vibracionales del $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Descripción aproximada	Simetría D_{2d}				Simetría S_4			
	Representaciones	IR activa	Raman act.		Representaciones	IR activa	Raman act.	
			d	dp			d	dp
CH_3 tensión	$3A_1 + 3B_2 + 3E$	6	3	6	$3A + 3B + 3E$	6	3	6
CH_2 tensión	$2A_1 + 2B_2 + 2E$	4	2	4	$2A + 2B + 2E$	4	2	4
CC tensión	$A_1 + B_2 + E$	2	1	2	$A + B + E$	2	1	2
OC tensión	$A_1 + B_2 + E$	2	1	2	$A + B + E$	2	1	2
SiO_4 tensión	$A_1 + B_2 + E$	2	1	2	$A + B + E$	2	1	2
CH_3 deformación	$5A_1 + 5B_2 + 5E$	10	5	10	$5A + 5B + 5E$	10	5	10
H_3CC deformación	$5A_1 + 5B_2 + 5E$	10	5	10	$5A + 5B + 5E$	10	5	10
CH_2 deformación	$5A_1 + 5B_2 + 5E$	10	5	10	$5A + 5B + 5E$	10	5	10
H_2CC deformación	$5A_1 + 5B_2 + 5E$	10	5	10	$5A + 5B + 5E$	10	5	10
OCC deformación	$5A_1 + 5B_2 + 5E$	10	5	10	$5A + 5B + 5E$	10	5	10
SiOC deformación	$A_1 + B_2 + E$	2	1	2	$A + B + E$	2	1	2
SiO_4 deformación	$A_1 + B_2 + B_2 + E$	2	1	3	$A + 2B + E$	3	1	3
torsión sobre eje SiO	$A_2 + B_1 + E$	1	0	2	$A + B + E$	2	1	2
torsión sobre eje OC	$A_2 + B_1 + E$	1	0	2	$A + B + E$	2	1	2
torsión sobre eje CC	$A_2 + B_1 + E$	1	0	2	$A + B + E$	2	1	2
Suma vibraciones	$20A_1 + 3A_2 + 4B_1 + 20B_2 + 23E$	43	20	47	$23A + 24B + 23E$	47	23	47

TABLA III
Análisis de algunas vibraciones del grupo -OC₂H₅.

Descripción aproximada	Representación in C _s	IR activa	Raman act.		Correlacionadas con las representaciones de la tabla VI en el caso de:	
			p	dp	Simetría D _{2d}	Simetría S ₄
CH ₃ tensión simétrica	A'	1	1	0	A ₁ + B ₂ + E	A + B + E
CH ₃ tensión asimétrica	A'	1	1	0	"	"
CH ₃ tensión asimétrica	A"	1	0	1	"	"
CH ₂ tensión simétrica	A'	1	1	0	"	"
CH ₂ tensión asimétrica	A"	1	0	1	"	"
CC tensión	A'	1	1	0	"	"
CH ₃ deform. simétrica	A'	1	1	0	"	"
CH ₃ deform. asimétrica	A'	1	1	0	"	"
CH ₃ deform. asimétrica	A"	1	0	1	"	"
CH ₃ rock	A'	1	1	0	"	"
CH ₃ rock	A"	1	0	1	"	"
CH ₂ def.	A'	1	1	0	"	"
CH ₂ wag.	A'	1	1	0	"	"
CH ₂ twist	A"	1	0	1	"	"
CH ₂ rock	A"	1	0	1	"	"
OCO def.	A'	1	1	0	"	"
torsión sobre eje CC	A"	1	0	1	A ₂ + B ₁ + E	"
Vibraciones	10A' + 7A"	17	10	7	16A₁ + A₂ + B₁ + 16B₂ + 17E	17A + 17B + 17E

La frecuencia correspondiente a la tensión C-C se muestran a 993 y 918 cm^{-1} para el etano y cianuro de metilo respectivamente. La banda situada a 915 cm^{-1} aproximadamente en el TEOS se asigna a la tensión simétrica C-C utilizando argumento 1 p. La tensión C-C únicamente aparece en Raman.

La región comprendida entre 1500-1290 cm^{-1} en el TEOS es debida a las deformaciones de los grupos etilo comentados anteriormente. Las bandas no polarizadas situadas en la zona de 1486 cm^{-1} se asigna a vibraciones de flexión utilizando argumentos 2 dp. Las asignaciones realizadas para las vibraciones de oscilación, torsión y balanceo se realizan utilizando argumentos 1 dp y por el hecho de que las vibraciones de balanceo del CH_3 se observan en el etano a 821 cm^{-1} y 1190 cm^{-1} .

Las vibraciones de balanceo del grupo CH_3 en el etano se encuentran situadas a 1190 y 821 cm^{-1} , por lo tanto, las restantes bandas no polarizadas en la región 880-970 cm^{-1} y las fuertes bandas infrarrojas cerca de 1180 cm^{-1} pueden ser asignadas a vibraciones de balanceo del CH_3 .

Las frecuencias de vibración de deformación del tetraedro de SiO_4 están situadas probablemente entre las correspondientes a los tetraedros de SiF_4 y SiC_4 . Dichas frecuencias se observan a 201 cm^{-1} y 244 cm^{-1} en $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ y a 260 y 420 cm^{-1} en SiF_4 . Por lo tanto, las vibraciones de deformación SiO_4 se asignan a las regiones 208-237 cm^{-1} y 310-314 cm^{-1} respectivamente.

La deformación Si-O-C se observa a 350 cm^{-1} en el compuesto CH_3OSiD_3 . Así, las vibraciones de deformación Si-O-C pueden ser asignadas a la región comprendida entre 385 y 143 cm^{-1} .

La deformación C-C-O en el etanol está situada a 434 cm^{-1} . Por lo tanto, la banda situada a 498 cm^{-1} del TEOS se asigna a la vibración de deformación C-C-O (42).

1.3.3.- ESTUDIO FT-IR DEL PROCESO DE HIDROLISIS Y CONDENSACIÓN.

El proceso de hidrólisis de los compuestos metal-orgánicos implica la ruptura de los enlaces oxígeno-alquilo. Esta ruptura provoca un cambio en los espectros infrarrojos. Estos cambios son debidos, en mayor medida, a la formación de tetrámeros cíclicos tipo siloxano o bien dímeros y trímeros lineales. Yoshino y col. (44) demostraron, en base a resultados obtenidos mediante cromatografía gaseosa cuantitativa y medida de pesos moleculares que en la primera etapa de la hidrólisis del TEOS se forman oligómeros consistentes en anillos

siloxanos tetracoordinados.

El proceso de hidrólisis viene influenciado por dos variables principalmente que son: la relación molar agua-alcóxido y el pH de hidrólisis. Sakka (15) observó que en los soles con baja relación molar agua/alcóxido se favorecía la formación de estructuras lineales mientras que, si dicha relación era alta, se favorecía la formación de geles monolíticos. Así mismo, a pH alto los soles del TEOS proporcionaban polvos de sílice pura.

A continuación se mostrará la influencia de la relación molar agua/TEOS en la modificación o cambio de los espectros infrarrojos.

Chu & Clark (39) estudiaron la hidrólisis del TEOS para relaciones molares, RM, 2, 4 y 20.

Para relaciones molares de 2, figura 5, observaron que 30 minutos después de adicionar los reactivos comenzaba a aparecer un hombro ancho que se localizaba, después de 24 horas entre 1155 y 1122 cm^{-1} . A su vez, de este hombro ancho surgía un pico situado a 1156 cm^{-1} después de 2 semanas y que cambiaba de posición a 1160 cm^{-1} al cabo de 4 semanas. De todas formas, la intensidad de este pico comenzaba a decrecer de forma regular después de 26 semanas. También aparecía un nuevo hombro situado a 1178 cm^{-1} al cabo de 3 semanas. El primer pico situado a 1160 cm^{-1} el cual está relacionado con la componente óptica longitudinal, denominada componente LO, (43,46,48), se asigna a la vibración de tensión Si-O-Si mientras que el hombro situado a 1178 cm^{-1} se asignó a la formación tridimensional de una red Si-O-Si (45). Estos picos de Si-O-Si cambian hacia mayor frecuencia.

Este cambio puede ser explicado considerando que el factor de masas determina la frecuencia de oscilación. La relación existente entre la frecuencia de oscilación masa atómica y constante de fuerza de un enlace se expresa mediante la siguiente ecuación derivada de la ley de Hooke

$$f = (1/2\pi c) [k (M_x + M_y) / (M_x M_y)]^{1/2} \quad [3]$$

donde f es la frecuencia de vibración (cm^{-1}), c es la velocidad de la luz (cm/seg), k es la constante de fuerza (dina/cm) y M_x y M_y es la masa (g) de los átomos x e y respectivamente. En el caso del sol, la red de sílice que envuelve a los átomos involucrados en la vibración debe considerarse en el factor de masas. De esta forma, la red en el sol no se ha formado completamente, en comparación con el gel y el vidrio, de forma que el factor de masa es más pequeño aunque la constante de fuerza puede ser menor.

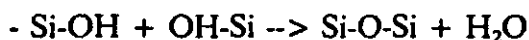
El pico situado a 1160 cm^{-1} indica la formación de enlaces Si-O-Si de tipo lineal. Este tipo de enlaces se forman en el proceso de hidrólisis y policondensación del TEOS aumentando dicho pico en intensidad. Durante el envejecimiento se forma una red tridimensional mediante la unión de las cadenas lineales disminuyendo la intensidad del pico pero a su vez, el hombro situado a 1178 cm^{-1} aumenta en anchura indicando la formación de la red. Pese a la alta absorción que presentan estos espectros infrarrojos, Matos y col. (43) indicaron la aparición de una nueva banda situada a 1078 cm^{-1} la cual es una de las principales características de los espectros de los xerogeles (43,47). Esta banda es asignada a la componente óptica transversal, denominada componente TO, de la tensión asimétrica Si-O-Si donde el átomo de oxígeno se desplaza en la dirección paralela a los átomos de Si-Si induciendo también un desplazamiento sustancial del catión.

El pico situado a 880 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del esqueleto de etanol, se mantenía prácticamente constante indicando que no continuaba la reacción de hidrólisis. Si dicha reacción continuase



se formaría etanol en el medio aumentando la intensidad de dicho pico.

El pico situado en la región comprendida entre 970 y 950 cm^{-1} correspondiente a la tensión Si-OH decrecía en función del envejecimiento del sol. Este decrecimiento se atribuye a condensación de los grupos Si-OH según la reacción (45,46):



Podría atribuirse también a la condensación de un grupo etóxido y un grupo hidroxilo (3). Ahora bien, como producto de la reacción se obtendrá etanol, de forma que aumentaría la banda situada a 880 cm^{-1} hecho no observable.

La intensidad del pico situado a $800\text{-}788\text{ cm}^{-1}$ decrecía continuamente atribuido a una estructura de anillos Si-O-Si. Esta disminución es atribuida a la ruptura de dichos anillos (10,49).

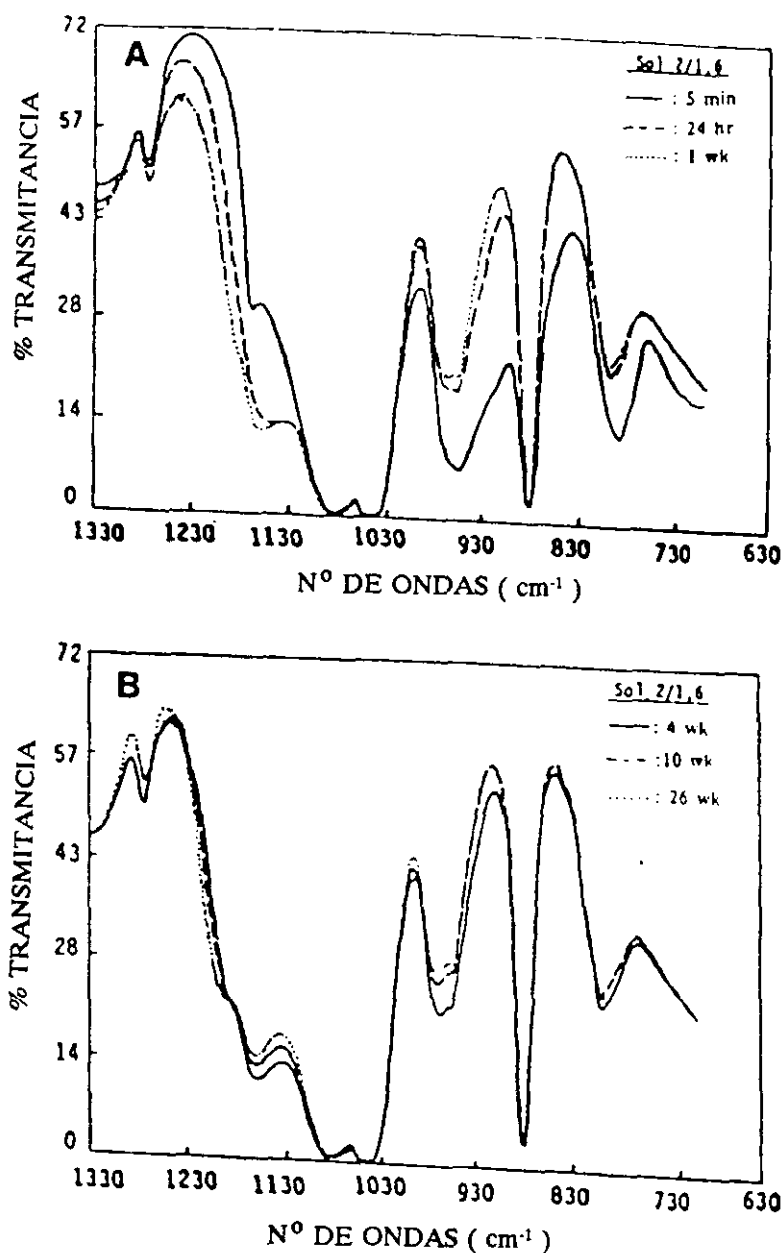


Figura 5.- Espectros infrarrojos del sol de RM=2 y pH=1,6 a diferentes tiempos de envejecimiento.

Cuando se aumenta la relación molar agua/TEOS, RM=20, figura 6, el único cambio apreciable que se produce es en la velocidad del proceso apareciendo ahora más rápidamente la unión Si-O-Si en la zona 1200-1100 cm⁻¹. Puede decirse que la velocidad del proceso aumenta en un factor de 15 aproximadamente. Una diferencia muy acusada con respecto al sol de RM= 2 es el ancho hombro situado entre 1160-1105 cm⁻¹ para RM=20. En el caso de RM=2 es un pico bien definido en contraste con el ancho hombro surgido para RM=20. Esta diferencia es atribuida a la formación de estructuras lineales en el caso de RM=2 y a la formación de una estructura de entrecruzamiento en el caso de RM=20.

El pico situado a 880 cm^{-1} atribuido al etanol no experimenta cambios significantes lo que indicaba que la hidrólisis del TEOS era muy rápida y completada totalmente después de los 5 minutos. Incluso el pico atribuido al TEOS a 788 cm^{-1} no se detectaba, lo que sugería que el TEOS se hidrolizaba en un corto período de tiempo después de que el agua era introducida en el sistema.

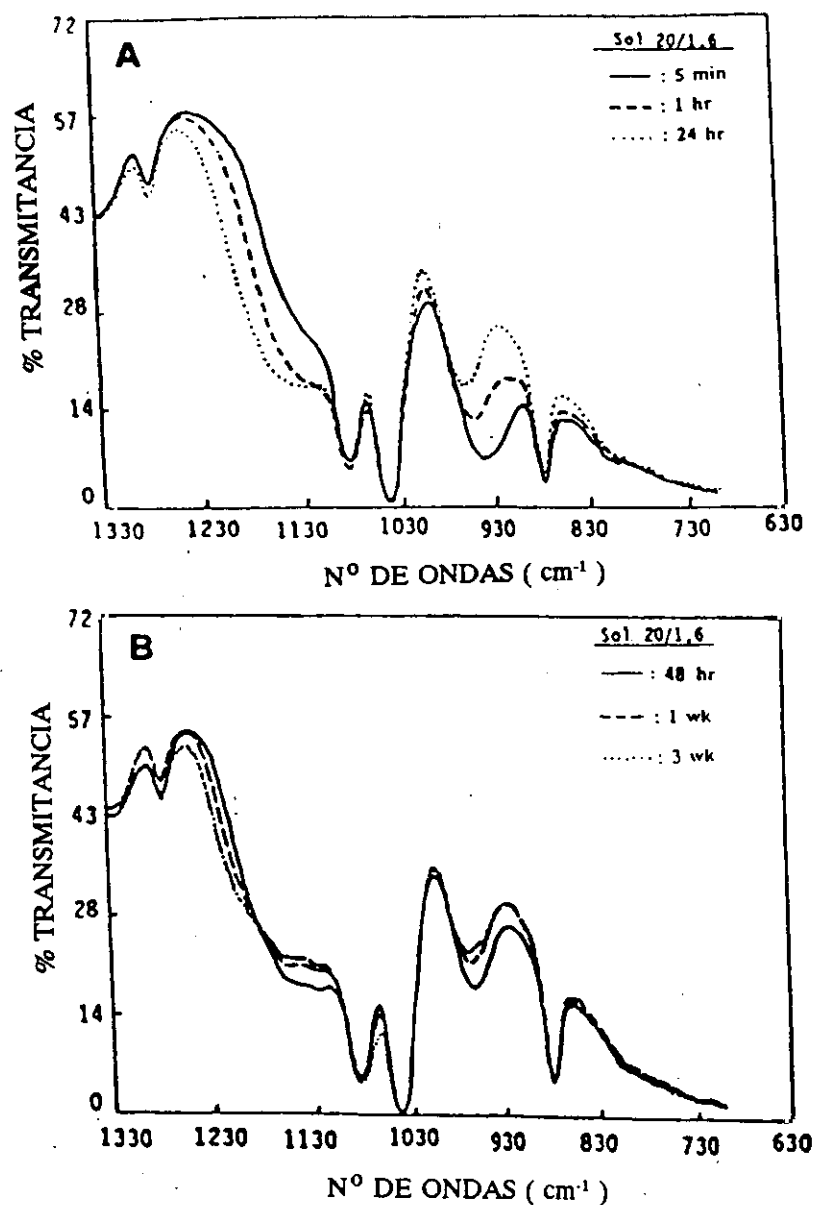


Figura 6.- Espectros infrarrojos del sol de RM=20 y pH=1,6 a diferentes tiempos de envejecimiento.

Otro de los factores predominantes en la hidrólisis del TEOS es el pH. En la figura 7 se muestran los espectros IR del sol de RM=4 y pH=1.6 durante el envejecimiento. En dichos espectros pueden observarse, en la región $1200\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ las bandas correspondientes al entrecruzamiento Si-O-Si. Después de 15 minutos surge un hombro situado a $1160\text{--}1117\text{ cm}^{-1}$ que aumenta significativamente después de 24 horas.

Esta banda cambia de posición hacia mayores frecuencias (alrededor de 1180 cm^{-1}) después de 1 semana. Esta tendencia se mantiene incluso cuando el sol se aproxima a la gelificación.

La hidrólisis del TEOS era muy rápida. El pico atribuido a los grupos silanos localizados en la región $970\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ disminuyen su intensidad debido a la reacción de polimerización.

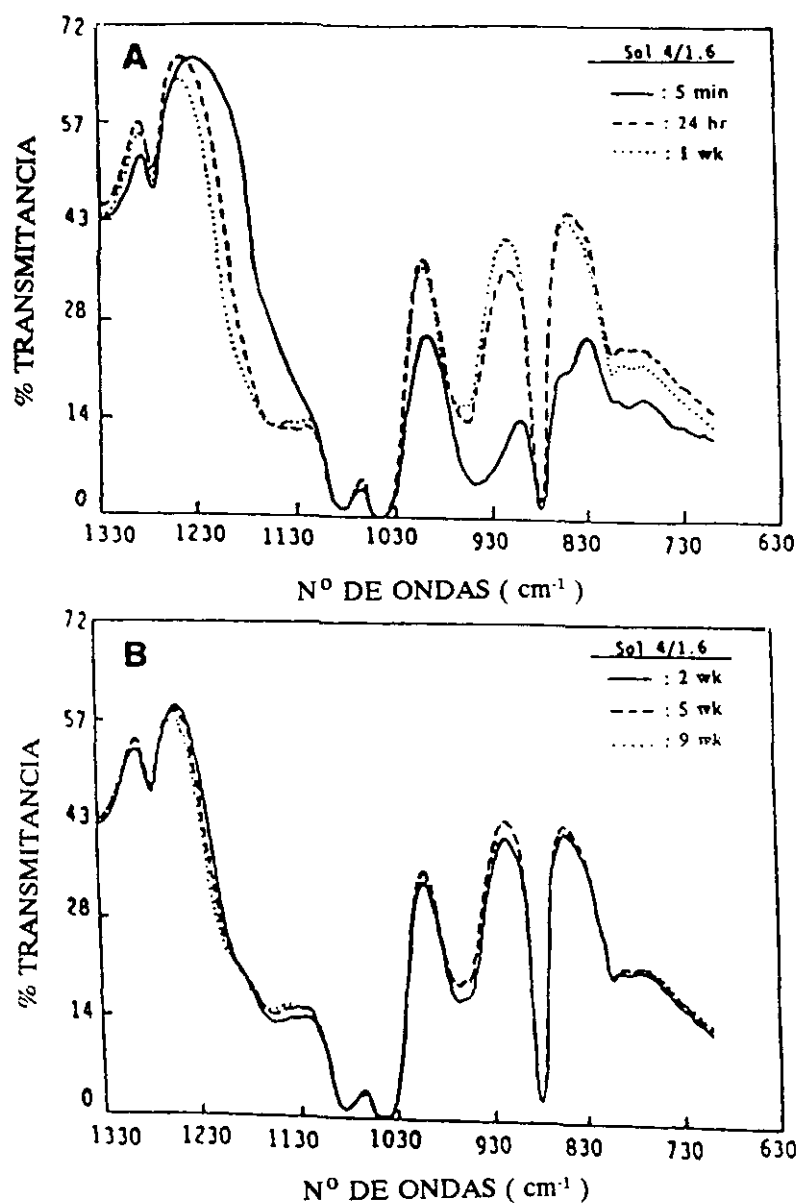


Figura 7.- Espectros infrarrojos del sol de $RM=4$ y $pH=1,6$ a diferentes tiempos de envejecimiento.

Cuando se aumentaba el pH de la reacción, figura 8, a un valor de 4 los picos atribuidos al TEOS situados a 1167 , 960 y 708 cm^{-1} no cambian lo que indicaba que la reacción de hidrólisis es muy lenta. La intensidad del pico del etanol situado a 880 cm^{-1} se incrementa durante el envejecimiento debido a la reacción de hidrólisis. Después de 78 horas la mayor parte del TEOS se había hidrolizado no observándose cambios en el espectro IR.

Cuando se aumentaba el-pH de la reacción, figura 8, a un valor de 4 los picos atribuidos al TEOS situados a 1167, 960 y 708 cm^{-1} no cambian lo que indicaba que la reacción de hidrólisis es muy lenta. La intensidad del pico del etanol situado a 880 cm^{-1} se incrementa durante el envejecimiento debido a la reacción de hidrólisis. Después de 78 horas la mayor parte del TEOS se había hidrolizado no observándose cambios en el espectro IR.

El hombro situado a 1117 cm^{-1} atribuido al entrecruzamiento Si-O-Si, es débil incluso cerca del punto de gelificación comparado con el sol con $\text{pH}=1,6$. Esto puede indicar que el grado de entrecruzamiento de las cadenas Si-O-Si es bajo y la densidad de oxígenos puente es pequeña.

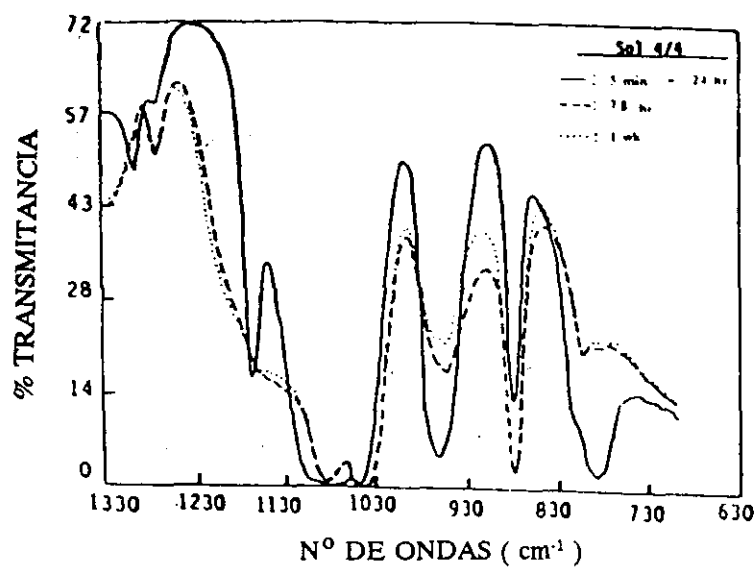


Figura 8.- Espectros infrarrojos del sol de $\text{RM}=4$ y $\text{pH}=4$ a diferentes tiempos de envejecimiento.

En la figura 9 se muestra el espectro IR correspondiente al sol de $\text{pH}=7$. Transcurridas 8 horas de reacción o envejecimiento puede apreciarse como la hidrólisis ha sido bastante alta. Esto se manifiesta mediante el decrecimiento en intensidad de los picos situados a 1167, 960 y 784 (TEOS) y el aumento del pico situado a 800 cm^{-1} (etanol). Aparece a su vez un hombro situado entre 1200-1117 cm^{-1} después de una semana de envejecimiento. Este hombro se forma a alta frecuencia, 1180 cm^{-1} , en lugar de a baja, 1160-1100 cm^{-1} , como en el caso de soles con bajo pH. El hombro situado entre 1200-1117 cm^{-1} revela que el entrecruzamiento Si-O-Si es menor que en los soles a $\text{pH}=4$. El pico atribuido al TEOS a 784 cm^{-1} se mantuvo después de 186 horas de reacción, cercano al punto de gelificación lo que indicaba la no hidrólisis total del mismo.

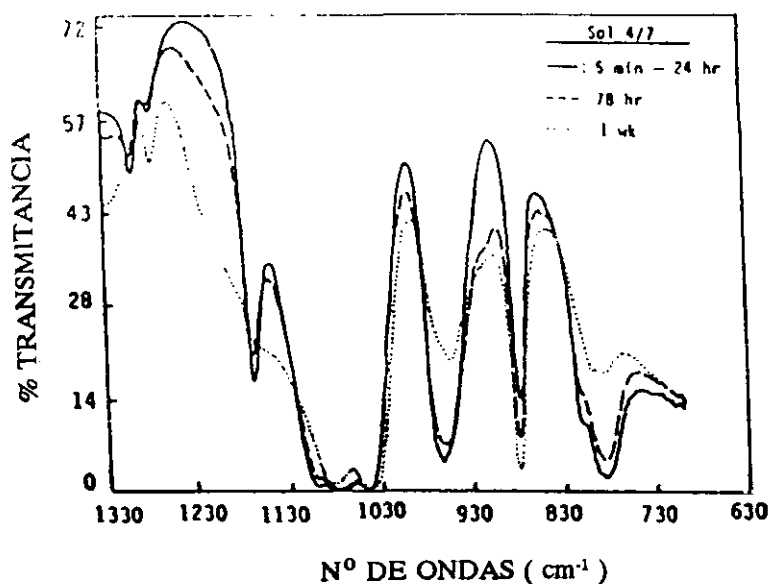


Figura 9.- Espectros infrarrojos del sol de RM=4 y pH=7 a diferentes tiempos de envejecimiento.

En la figura 10 se muestra el espectro IR del TEOS a pH=9. Debido a este alto valor del pH, la velocidad de hidrólisis del TEOS es extremadamente lenta lo que viene confirmado por la presencia de los picos situados a 1169 y 768 cm^{-1} después de 2 semanas de reacción.

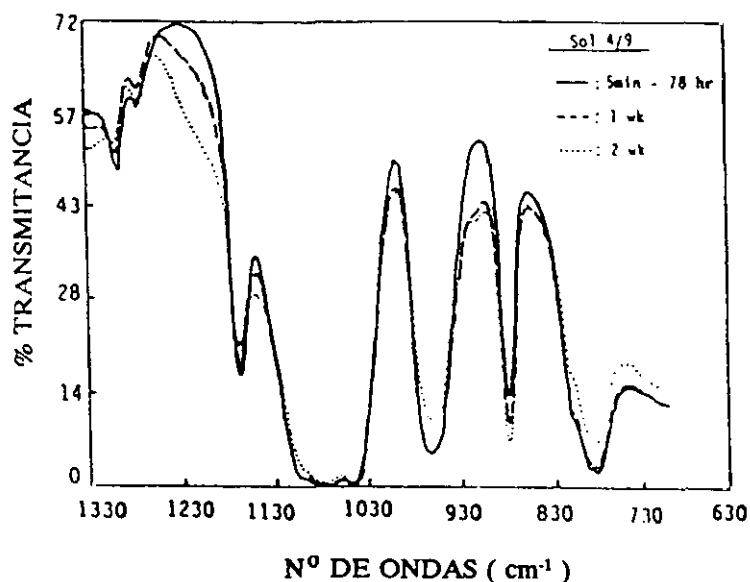


Figura 10.- Espectros infrarrojos del sol de RM=4 y pH=9 a diferentes tiempos de envejecimiento.

En la figura 11 se muestra el espectro del TEOS a pH=12. A este valor de pH ocurre la precipitación del sol en un intervalo de tiempo muy pequeño. Después de 78 horas de reacción o envejecimiento el pico del TEOS disminuye considerablemente observándose un crecimiento del hombro situado entre 1220 y 1178 cm^{-1} .

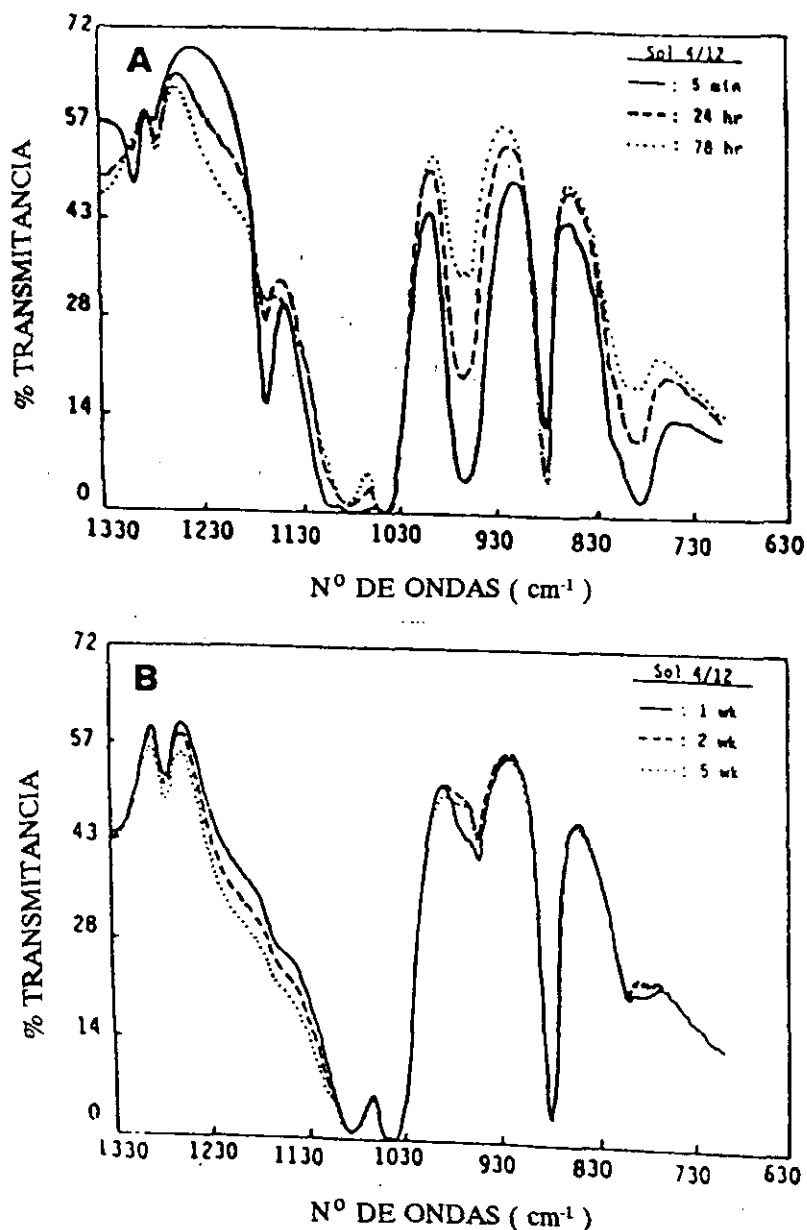


Figura 11.- Espectros infrarrojos del sol de RM=4 y pH=12 a diferentes tiempos de envejecimiento.

En comparación con el sol a pH=9 se observa un incremento en las reacciones de hidrólisis y polimerización. La intensidad del pico situado a 970-950 cm^{-1} atribuido a los grupos silanoles, decrece rápidamente y después de una semana de reacción se observa un pico débil a 954 cm^{-1} (45).

Matos y col. (43) también estudiaron el proceso de hidrólisis de un sol formado únicamente por TEOS obteniendo los mismos resultados. Además de todas estas bandas, Matos y col. observaron el crecimiento de una banda situada a 460 cm^{-1} , figura 12, correspondiente a la vibración de flexión de los átomos de oxígeno perpendiculares al plano del enlace Si-O-Si induciendo un movimiento del átomo de silicio y que también aumentaba a medida que avanzaba el proceso de hidrólisis y en consecuencia el envejecimiento del sol.

I.3.4.-PROCESO DE SECADO Y CONSOLIDACIÓN

El proceso de secado y posterior tratamiento térmico de los geles es uno de los aspectos más importantes que hay que tener en cuenta si se quieren obtener vidrios monolíticos. Esto es debido a que los geles húmedos todavía poseen una gran cantidad de hidróxilos y grupos alcóxidos residuales además de alcohol y agua fisisorbida que debe ser eliminada (1).

Mediante un tratamiento adecuado estos grupos pueden ser eliminados y así convertir el gel seco en vidrio. Esta eliminación y posterior conversión lleva consigo un cambio que puede ser analizado mediante la espectroscopía infrarroja.

El estudio y consolidación de los geles se llevará a cabo en tres partes. La primera de ellas será el estudio de la espectroscopía IR de vidrios de sílice convencionales, es decir obtenidos mediante fusión. La segunda parte estará dedicada al estudio infrarrojo de geles de sílice y su conversión en vidrios y una tercera parte dedicada al estudio de la espectroscopía infrarroja de geles de sílice y zircona para así poder observar los cambios que se producen mediante la adición de zircona al medio de sílice.

I.3.4.1.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DEL VIDRIO DE SÍLICE

Existen diferentes estudios sobre la interpretación de los espectros infrarrojos de diferentes formas de sílice (51,52). Gaskell y Johnson (51), han discutido sobre varios modelos y tratan de varias clases de desorden existente en el espectro y de la forma cristalina más cercana en similitud a la estructura del material vítreo. Su análisis considera tres efectos principales de desorden en el espectro infrarrojo del material ordenado. En primer lugar, la longitud de los enlaces, ángulos de enlace y constantes elásticas están menos definidas en el material desordenado produciendo un ensanchamiento o estrechamiento de los modos ópticamente activos de primer orden en el material desordenado. En segundo lugar, se producirán absorciones activas en modos vibracionales prohibidos por la simetría en el cristal

debido a la relajación de las reglas de selección existentes en el material desordenado. En tercer lugar, Gaskell y Johnson consideran la contribución de los enlaces Si-O no puente en el infrarrojo especialmente a 960 cm^{-1} .

En la figura 12 se muestra el espectro infrarrojo de vidrio de sílice. Las asignaciones de las principales bandas de absorción están bien caracterizadas a partir de estudios teóricos y experimentales de sílices amorfas y cristalinas (53).

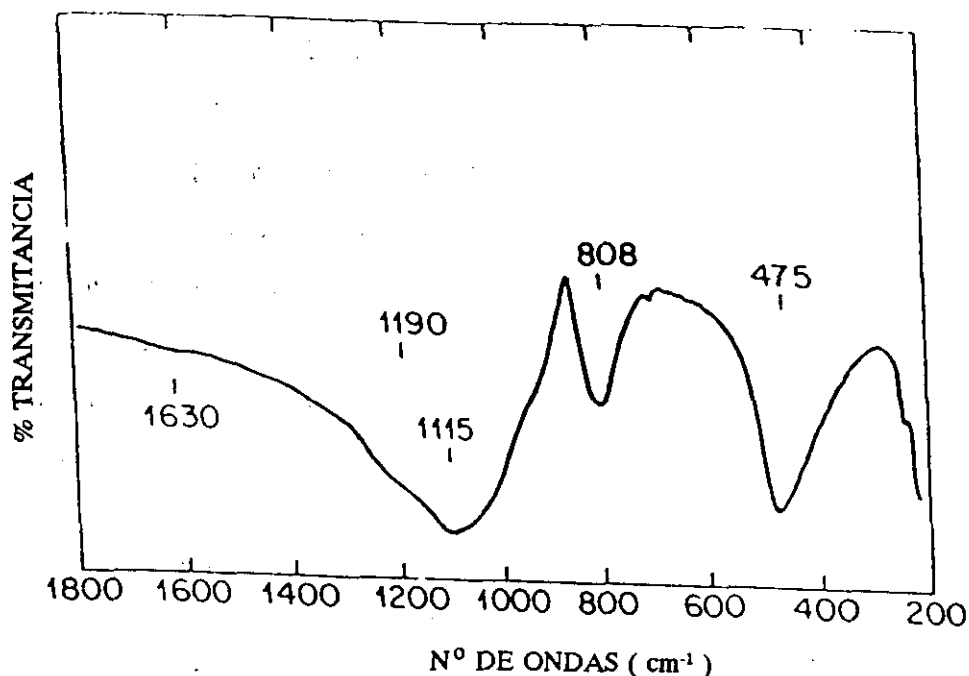


Figura 12.- Espectro infrarrojo del vidrio de sílice.

Las dos componentes situadas a 1190 y 1115 cm^{-1} resultan de frecuencias de tensión triplemente degeneradas de la unidad estructural tetraédrica SiO_4 . Como se había comentado anteriormente, estas dos componentes están asociadas a la vibración de tensión asimétrica del enlace Si-O-Si, componente LO y componente TO respectivamente (46-48).

La banda situada a 808 cm^{-1} es debida a modos de flexión del enlace Si-O-Si (53). Esta banda fue asignada por Bertoluzza y col. (47) a la vibración de tensión simétrica del enlace Si-O-Si. Deccotignies y col. (10) la asignaron a estructuras del anillo tetraédrico SiO_4 .

Existen además dos absorciones situadas a 750 y 550 cm^{-1} que fueron asignadas (53,55) a **defectos estructurales similares a los existentes en sílices amorfas**. Sus intensidades son bastante débiles y asignarlas detalladamente no es muy práctico.

La banda situada a 475 cm^{-1} es debida a la flexión O-Si-O. Estas bandas en la sílice amorfa están relacionadas con las correspondientes absorciones presentes en el cuarzo cristalino (66-68).

La banda situada a 1630 cm^{-1} es debida a la vibración de deformación de agua molecular que se encuentra adsorbida mediante enlace de hidrógeno sobre grupos SiOH terminales. Sin embargo, esta banda también está presente en el KBr debido a su alta higroscopicidad lo que produce un gran inconveniente en la determinación cuantitativa del contenido en agua en geles de sílice. De todas formas, es posible la realización del espectro infrarrojo en otro disolvente que no sea KBr, como por ejemplo nujol, el cual no produce ninguna absorción en esta zona.

La banda situada a 960 cm^{-1} , sin embargo ha sido atribuida (47,56-59) a la vibración de tensión de grupos Si-OH no puentes observando que su frecuencia e intensidad depende de la naturaleza de la sílice.

La sensibilidad de esta banda a la naturaleza de los grupos terminales es muy importante produciéndose un desplazamiento en su frecuencia pasando de 960 a 942 cm^{-1} cuando se elimina el agua unida mediante puente de hidrógeno (60). El cambio hacia mayores frecuencias se espera para grupos SiOH cuando se elimina el agua debido a una disminución en la masa reducida del grupo OH. Puede parecer que la absorción siempre tiene más de una componente. Las intensidades relativas cambian con las condiciones, y de igual forma, la frecuencia cambia por el recubrimiento resultante debido a moléculas unidas de agua unidas por puente de hidrógeno y, por tanto, no puede ser utilizada para deducciones cuantitativas sobre la estructura, pero los cambios cualitativos si son significantes. Por ejemplo, cuando se introduce en la red de sílice átomos de flúor, el pico debido al grupo Si-OH es reemplazado por dos absorciones situadas a 932 y 980 cm^{-1} cerca de las frecuencias normales a las cuales vibra la tensión Si-F. Otro aspecto importante relativo a esta banda es su variación totalmente similar a la variación de la superficie específica del vidrio sugiriendo que dichos grupos Si-OH se encuentran en la superficie de la sílice.

Finalmente, es importante tanto la frecuencia como la anchura de la banda de absorción situada a 470 cm^{-1} la cual es muy sensible a la estructura de la cual se obtiene (53). Esta banda se asigna (61) a la flexión del enlace O-Si-O y es muy sensible al ángulo de enlace y a la rigidez de la red. El cambio hacia menores frecuencias implica una estructura menos rígida resultante de una red menos completa mientras que el desplazamiento hacia mayores frecuencias podría implicar una red más completa con un aumento en la rigidez. También esta banda presenta una anchura de banda diferente dependiendo de su origen (53).

De acuerdo con todo lo anteriormente comentado, la asignación del espectro de la sílice vítrea puede ser el siguiente, Tabla IV:

TABLA IV

Frecuencia y asignación de las bandas principales correspondientes a la sílice vítrea.

ν SiO₂ (cm⁻¹)	Asignación
475 f	Flexión de enlace O-Si-O
550-600 d,a	Defecto estructural
797 m	Tensión simétrica Si-O-Si
960 f	Tensión OH en grupos Si-OH no puentes
1060 mf	Tensión asimétrica (Si-O-Si) modo TO
1190 mf	Tensión asimétrica (Si-O-Si) modo LO

donde mf=muy fuerte; f=fuerte; m=media; d=débil; a=ancha;

1.3.4.2.- ESPECTROS INFRARROJOS DE GELES DE SÍLICE.

El comportamiento del gel durante la densificación depende principalmente de su microestructura y de la microestructura depende el tipo de disolvente, la cantidad de agua utilizada, condiciones de reacción, utilización de catalizadores ácidos o básicos, etc (63).

Puesto que la gelificación se produce por la policondensación de grupos silanoles (en los siloxanos oligoméricos) puede asumirse que su número considerable de tetrámeros cíclicos pueden mantenerse en los geles de SiO₂. Recientemente, Hench y col. (64) utilizando análisis cuántico, mostraron que los tetrámeros cíclicos siloxano son más favorables energéticamente que los tetrámeros encadenados y propusieron que el camino más favorable para la polimerización es la unión de tetrámeros cíclicos siloxano, mediante la reacción de condensación entre ellos mismos. Es interesante investigar el comportamiento de los tetrámeros cíclicos durante la transición gel-vidrio puesto que el vidrio de sílice parece ser que está formado predominantemente en estructuras más abiertas como anillos siloxano tetracoordinados (54).

Mediante espectroscopía IR es posible, al igual que en el proceso de hidrólisis, el estudio de la transición gel-vidrio puesto que da información acerca de la estructura reticular siloxano así como la pérdida de grupos orgánicos en el tratamiento térmico.

Los vidrios de sílice, obtenidos mediante el proceso sol-gel poseen dos o tres bandas adicionales con respecto al vidrio de sílice fundida. Estas tres bandas son: Una a 960 cm^{-1} asignada a enlaces Si-OH y las otras dos sobre 750 cm^{-1} y $550\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ que no están muy bien definidas y que son atribuidas a un defecto estructural (53).

Estas diferencias son debidas principalmente a que el vidrio obtenido por sol-gel nunca se trata térmicamente por encima del punto de transición vítrea, es decir, nunca se funde mientras que el vidrio convencional de SiO_2 siempre se trata por encima de dicha temperatura.

Bertoluzza y col. (47), estudiaron mediante espectroscopía infrarroja el proceso de consolidación de geles de sílice cuando se tratan entre 40 y 800°C . En la figura 13 se muestran dichos espectros infrarrojos, así como el espectro infrarrojo correspondiente a un vidrio de SiO_2 obtenido mediante fusión de cuarzo y el espectro del TEOS, producto de partida. Todos los espectros están realizados mediante emulsión en nujol de ahí que aparezcan las bandas típicas de este compuesto.

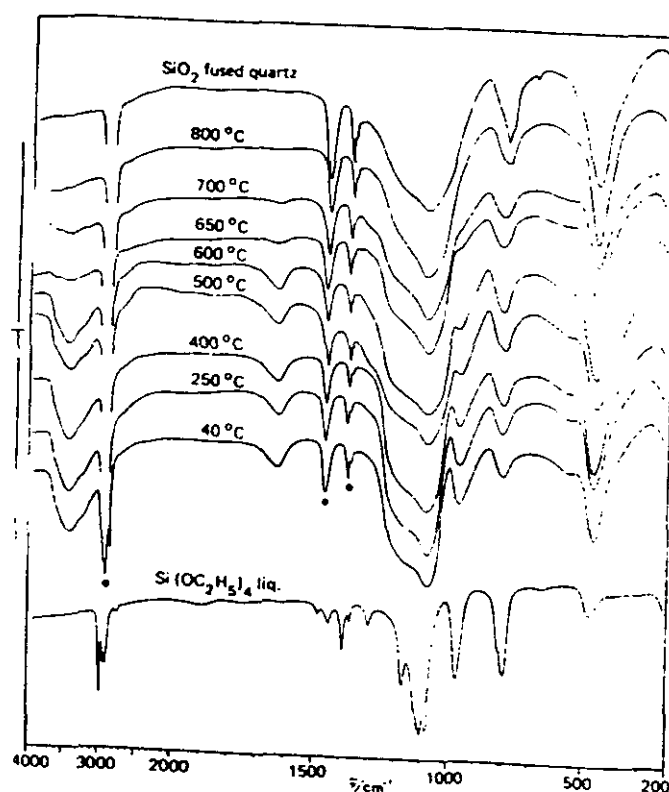


Figura 13.- Espectros infrarrojos de los geles de sílice tratados a diferentes temperaturas en el rango $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$. Las bandas marcadas con * son debidas nujol.

En la Tabla V se dan las posiciones de todas las bandas y su modificación con el tratamiento térmico.

TABLA V
Evolución de las bandas de un gel de sílice con el tratamiento térmico.

TEOS	<u>G 40 °C</u>	<u>G 250 °C</u>	<u>G 400 °C</u>	<u>G 500 °C</u>	<u>G 600 °C</u>	<u>G 650 °C</u>	<u>G 700 °C</u>	<u>G 800 °C</u>	<u>CUARZO</u>
2975	3630 h	3630 h	3630 h	3650 h	3650 h	3650 h	3650 h	3655 md	3610 md
2930	3420 f,a	3420 f,a	3430 m,a	3435 m,a	3445 m,a	3445 d,a	3445 d,a	3460 md	3440 md
2890	3210 h	3205 h	3200 h	3200 h	3200 h	3170 h	3170 h	3180 md	3190 md
2815									
2760									
2735									
1895									
1750	1630 m	1630 m	1630 m	1630 m	1630 m	1630 d	1630 d	1640 md	1630 md
1483									
1460									
1442									
1390									
1363									
1296	1215 m,h	1220 m,h	1225 m,h	1235 m,h	1230 m,h	1230 m,h	1225 m,h	1220 m,h	1210 m,h
1168	1165 md,h	1165 md,h	1165 md,h	1165 md,h	1165 md,h	1165 md,h	1165 md,h	1165 md,h	
1103									
1080	1080 mf,a	1080 mf,a	1080 mf,a	1080 mf,a	1080 mf,a	1085 mf,a	1085 mf,a	1100 mf,a	1090 mf
			1040 h	1040 h	1040 h	1040 h	1040 h	1040 h	1020 d,h
965	960 f	960 m	960 m	960 m,h	965 m,h	965 d,h	965 d,h		
812									840 md,h
792	795 m,a	800 m,a	800 m,a	802 m,a	802 m,a	812 m,a	808 m,a	805 m,a	795 f
									775 h
655									692 d
	560 d,h	560 d,h	560 d,h	560 d,h	565 d,a	565 d,a	565 d,a	565 d,a	553 md,h
473	465 mf	460 mf	460 mf	460 mf	460 mf	462 mf	462 mf	468 mf	465 mf

donde mf=**muy** fuerte, f=fuerte, d=débil, md=muy débil, h=hombro, a=ancha.

Todos los espectros infrarrojos de las muestras tratadas térmicamente presentaban las mismas bandas características del cuarzo fundido, es decir, las situadas a 1220, 1080, 800 y 460 cm^{-1} cuya asignación está expuesta en la Tabla IV. Además, existían una serie de bandas adicionales situadas a 3300 y 1630 cm^{-1} atribuidas a grupos silanoles y agua adsorbida, ésta utilizada como producto hidrolizante.

La ausencia de las bandas correspondientes al TEOS en la muestra tratada a 40 °C indicaba que la hidrólisis de este compuesto era total.

La presencia de todas estas bandas en los geles confirmaba la presencia de unidades estructurales Si-O-Si en los geles similares a las del cuarzo fundido.

El proceso de policondensación también venía indicado por el comportamiento de la banda situada a 980 cm^{-1} asociada con el modo de tensión del grupo Si-OH típico de la estructura del gel. Esta banda disminuye en intensidad con el tratamiento térmico. Un comportamiento similar fue observado por Decottignies y col.(10).

En orden a identificar el proceso molecular que sucede dentro de la estructura del gel bajo la influencia de la temperatura, es importante tener en cuenta consideraciones en el rango espectral 3800-3000 cm^{-1} donde vibran las tensiones O-H, incluyendo las del agua molecular.

En el gel tratado a 40 °C aparece una banda muy ancha sobre los 3000 cm^{-1} con una componente principal situada a 3420 cm^{-1} y dos componentes de menor intensidad situadas a 3210 y 3620 cm^{-1} . Cuando se aumentaba la temperatura de tratamiento, las dos componentes de menor frecuencia disminuían en intensidad mientras que la de mayor frecuencia todavía persistía. En el gel tratado a 40 °C la componente más intensa era la situada a 3420 cm^{-1} mientras que a 800 °C era la situada a 3655 cm^{-1} . Las componentes situadas a 3200 y 3420 cm^{-1} eran atribuidas a agua adsorbida y a grupos Si-OH unidos mediante enlace de hidrógeno mientras que la componente situada entre 3680-3650 cm^{-1} era atribuida a grupos Si-OH libres.

Los espectros presentaban una evidencia clara del proceso de deshidratación y policondensación de la muestra producido por el tratamiento térmico. Además, el espectro infrarrojo del gel original sometido a diferentes temperaturas de calentamiento revelaba una transformación progresiva de la estructura del gel hacia la estructura del cuarzo fundido, siendo dicha transformación, prácticamente completa a 800 °C.

El espectro infrarrojo de la muestra tratada a 800 °C coincidía en gran extensión con el espectro infrarrojo del cuarzo fundido excepto en la débil banda situada a 3655 cm^{-1} debida a la tensión OH de grupos SiOH libres.

No todas las bandas restantes pueden ser interpretadas en términos de esquemas vibracionales de SiO_2 vítrea (10).

Yoshino y col. (44) obtuvieron los mismos resultados al tratar térmicamente un gel de relación molar agua/TEOS=2 si bien, en la muestra original si aparecían las bandas correspondientes a las tensiones C-H que podrían indicar bien que el TEOS no se encontraba totalmente hidrolizado o bien que fueran debidas al etanol retenido por la estructura del gel.

Como se había comentado anteriormente, en el estudio del vidrio de sílice existía una banda situada entre $550-600\text{ cm}^{-1}$ que había sido asignada a defectos estructurales (53). Yoshino y col. (44) estudiaron esta banda presente en los geles de sílice relacionándola con diferentes compuestos que también la poseían. Estos compuestos eran silicatos minerales como coesita y anortita y compuestos formados por anillos siloxano con varios grados de coordinación. Observaron como esta banda estaba presente en silicatos con alto contenido en compuestos alcalinos y que fueron asignados en primera opción a la vibración de enlaces Si-O terminales (23). Sin embargo, mediante el análisis de un mayor número de compuestos concluyeron que esta banda no estaba relacionada con enlaces terminales atribuyéndola a una estructura siloxano. Estudiaron los espectros infrarrojos de diferentes compuestos constituidos por anillos siloxano tetracoordinados, $(\text{XSiO}_{1.5})_n$, cuarzo formado por anillos hexacoordinados y compuestos del tipo Si_3O_9 formado por anillos tricoordinados. Mediante dicho análisis, observaron que únicamente se producía esta absorción para compuestos cuya estructura estaba formada por anillos tetracoordinados, con lo cual dicha banda fue asignada a estas especies.

La presencia de anillos siloxano tetracoordinados en la muestra inicial implica que esta estructura se produce en la etapa de hidrólisis y condensación manteniéndose en el gel resultante y durante todo el tratamiento térmico.

I.3.5.- ESTUDIO FT-IR EN VIDRIOS DE SiO_2 - ZrO_2

El estudio mediante espectroscopía infrarroja de vidrios de SiO_2 - ZrO_2 obtenidos por el método sol-gel han sido investigados detalladamente por Lee y Condrate(69).

En las figuras 14 y 15 se muestran los espectros infrarrojos para diversas relaciones molares sílice-zircona tratadas a 500 y 700 °C. Dichos espectros muestran los modos vibracionales debidos a las tensiones y flexiones Si-O asociados a una red de sílice pura.

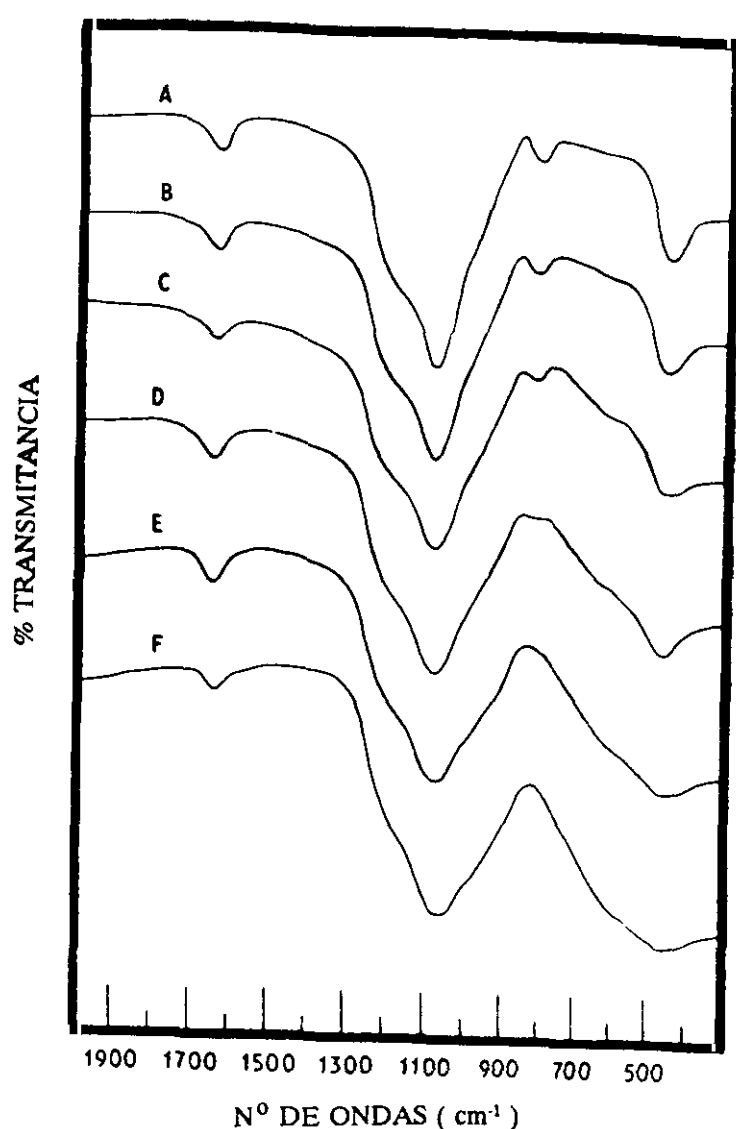


Figura 14.- Espectros infrarrojos de los geles de composición $x \text{ ZrO}_2 \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ tratados a 500 °C. (A) $x=7,4$; (B) $x=14,1$; (C) $x=27,2$; (D) $x=42,4$; (E) $x=55,0$; (F) $x=64,0$.

Cuando la muestra se ha tratado térmicamente a 500 °C, figura 14, se observa como a medida que aumenta el contenido en zirconio, la banda situada a 800 cm^{-1} que está relacionada con la red de sílice decrece en intensidad. Esta modificación fue observada por Nogami(70). Nogami expuso que la adición de ZrO_2 produce la incorporación de iones Zr^{4+} **en la estructura reticular aniónica del vidrio en estado de coordinación seis en la forma de grupos ZrO_6** . Cuando se aumenta el contenido en ZrO_2 por encima del 50% causa el aislamiento de zircona cristalina en la cual el ion Zr^{4+} está coordinado a siete oxígenos.

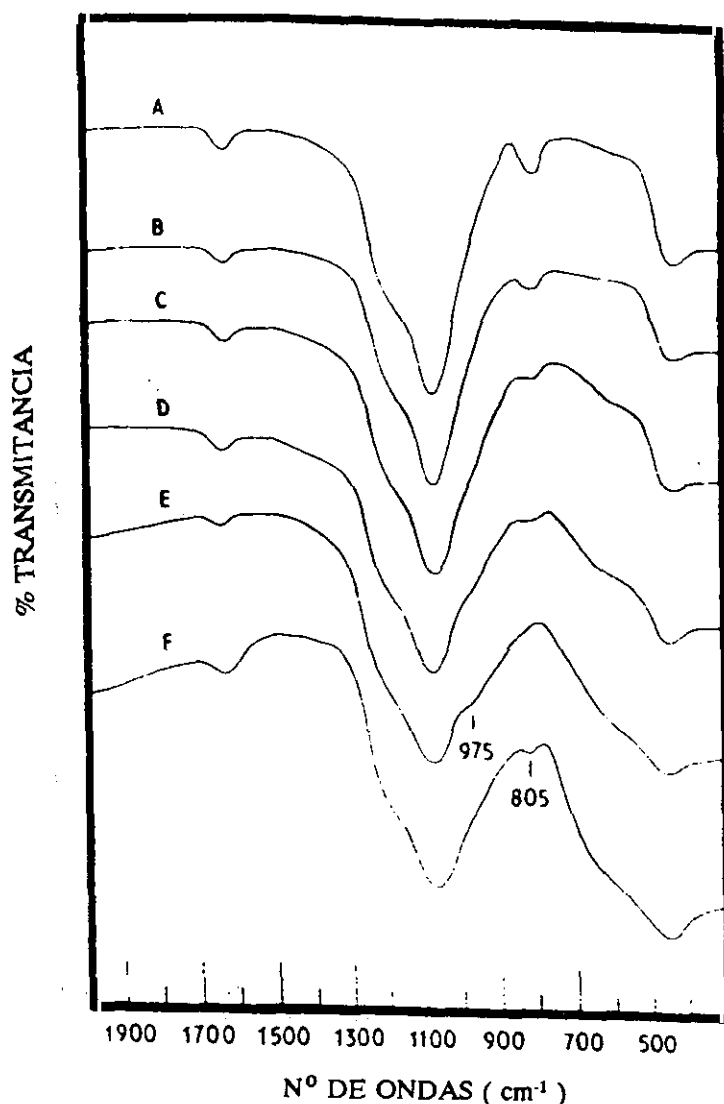


Figura 15.- Espectros infrarrojos de los geles de composición $x \text{ ZrO}_2 \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ tratados a 700°C . (A) $x=7,4$; (B) $x=14,1$; (C) $x=27,2$; (D) $x=42,4$; (E) $x=55,0$; (F) $x=64,0$.

La banda situada a 975 cm^{-1} se observaba tanto en los espectros infrarrojos como en Raman y se asignan principalmente al modo vibracional de tensión del grupo Si-OH en el cual se desplaza el átomo de hidrógeno ($\text{Si-O} \leftrightarrow \text{H}$). La intensidad de esta banda decrece a medida que aumenta el contenido en zirconio. Este decrecimiento sucede aparentemente debido a que la energía de activación para la disociación de los grupos hidroxilo decrece cuando se introduce zircona en vidrios de sílice de forma que la velocidad de disociación de los grupos hidroxilo durante la formación de uniones Si-O-Zr y Si-O-Si aumenta a medida que

aumenta el contenido en ZrO_2 . Nogami (71) calculó la energía de activación para la disociación de los grupos hidroxilo midiendo la contracción que sufrían los geles por el tratamiento térmico.

Cuando la muestra es tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$, figura 15, se observaba un incremento en la banda de 975 cm^{-1} que es debida principalmente al modo vibracional de las uniones Si-O-Zr. Esta asignación esta basada en el hecho de que si fuese generada por los grupos Si-OH, debería decrecer debido al proceso de condensación, de estos grupos, por efecto de la temperatura (69). En otros estudios (72,73), se han observado bandas similares a aproximadamente la misma frecuencia (975 cm^{-1}) en vidrios de sílice asignados a modos vibracionales de la unión Si-O-M donde M es un metal. Además, otro aspecto importante en **estos espectros infrarrojos, es la disminución en la intensidad que presenta la relación que** contiene un 64% de ZrO_2 en comparación con el de relación 55% tratado a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Esta disminución es atribuida a un decrecimiento de las uniones Si-O-Zr debido a la segregación de ZrO_2 que tiene como consecuencia un aumento en la banda de 800 cm^{-1} producida por la formación de nuevas uniones Si-O-Si. Estas características, en el espectro infrarrojo, no se pueden explicar si la banda situada a 975 cm^{-1} es producida principalmente por el modo vibracional correspondiente a grupos Si-OH únicamente.

En los espectros infrarrojos se observan bandas bastante anchas en la zona de 600 cm^{-1} . Varios investigadores (74) las han asignado a la generación de fase cristalina en los geles como consecuencia del tratamiento térmico. Sin embargo, estas bandas aparecen en los espectros infrarrojos sin fases cristalinas. Esto sugiere que dichas bandas pueden estar relacionadas con características estructurales en los vidrios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ antes de la devitrificación, así como las fases cristalinas que están presentes después de la cristalización. Esta banda se observa en los espectros infrarrojos de las ordenaciones tipo zircón lo que implicaría la formación de este compuesto en la estructura vítrea. Sin embargo, este tipo de ordenamientos puede excluirse en base al espectro Raman. El zircón cristalino no posee bandas Raman en la zona de $550\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (21-23), mientras que los geles tratados a 500 y $700\text{ }^\circ\text{C}$ tienen una banda bastante ancha a 550 cm^{-1} que aumenta en intensidad a medida que aumenta el contenido en ZrO_2 . Esta observación espectral sugiere que esta banda no implica modos similares a los que se producen en los átomos de silicio. Por tanto, parece ser que esta banda es generada principalmente por los movimientos vibracionales de los enlaces Zr-O en la fase rica en este compuesto en el vidrio.

La frecuencia y/o intensidad de los modos vibracionales que implican enlaces Zr-O variará dependiendo de la ordenación de los átomos de oxígeno alrededor de los átomos de

zirconio. Existen diferentes unidades estructurales que deben ser consideradas con respecto a los modos de tensión Zr-O. Estas unidades son: I) Unidades ZrO_4 , II) Unidades ZrO_6 , III) Unidades ZrO_7 tipo zircona monoclinica, IV) Unidades ZrO_8 tipo zircona tetragonal y V) unidades ZrO_8 tipo zircona cúbica.

González Vilchez (78) mostró el espectro vibracional del Li_2ZrO_4 en el cual el átomo de zirconio está coordinado con cuatro oxígenos, no observándose ninguna banda en la región de 550 cm^{-1} sugiriendo, por tanto, que esta banda en el vidrio no es debida a unidades ZrO_4 .

Pasto y Condrate (79) estudiaron los espectros Raman de varios zirconatos de perovskita en los cuales el átomo de zirconio está coordinado a seis oxígenos encontrando banda a 550 cm^{-1} que les asignaron a modos vibracionales Zr-O. Sin embargo, su intensidad era muy baja implicando que las bandas que presentan los vidrios no pueden ser generadas por unidades ZrO_6 . Esta banda en los geles posee una alta intensidad.

Hay otras tres unidades estructurales que pueden generar estas bandas. Por ejemplo, la zircona monoclinica tiene bandas en la región $550\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, son bastante débiles y también posee fuertes bandas Raman a 614 y 637 cm^{-1} , las cuales no se observan para las fases vítreas. Por tanto, estas observaciones implican que la banda Raman en la región espectral de $550\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ no puede ser generada por unidades ZrO_7 similares a la zircona monoclinica.

Keramidas y White (82) informaron sobre el espectro Raman de zircona amorfa observando cuatro bandas situadas a 148 , 263 , 476 y 550 cm^{-1} . Argumentaron que la ordenación atómica para la zircona amorfa es totalmente similar a la de zircona tetragonal debido a que estas tres primeras bandas están presentes en la fase tetragonal.

Phillipy y Mazdiyansi (81) informaron sobre el espectro Raman de la zircona cúbica metaestable. Únicamente encontraron una banda situada a 490 cm^{-1} para este material. Existen otros muchos estudios Raman de zircona estabilizada incluyendo la fase cúbica también estabilizada (83). Una banda situada a 600 cm^{-1} se muestra para este último material. Por tanto, la banda situada a 550 cm^{-1} dada por Keramidas y White (82) debe ser consecuencia del modo vibracional de ordenaciones atómicas tipo cúbico para los átomos de zirconio y oxígeno en ZrO_2 amorfo.

Cuando las muestras se tratan a mayor temperatura, $900\text{ }^\circ\text{C}$, la banda infrarroja situada a 600 cm^{-1} aumenta su intensidad a medida que aumenta el contenido en zircona. Esta banda es generada por la fase cristalina de zircona tetragonal.

Las frecuencias de los modos vibracionales de la zircona son, en cierta medida, diferentes a las observadas para la zircona estabilizada. Esta diferencia puede ser debida al

tamaño de partícula (84-85). Nogami y Tomozawa (86) estudiaron la cristalización de geles de sílice-zircona por el tratamiento térmico. Observaron que el radio de las partículas de zircona tetragonal aumenta con la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. Mostraron, además, que las partículas de zircona tetragonal eran estables por debajo de 40 nm y que el tamaño crítico para las partículas de ZrO_2 estaba cercano al tamaño crítico de las partículas libres, 30 nm.

La zircona tetragonal puede transformarse en fase monoclinica si el tamaño de partícula para la zircona cristalina excede del tamaño crítico para la zircona tetragonal. Esta transformación, denominada transformación martensítica (85), puede observarse mediante espectroscopía infrarroja de geles tratados bajo condiciones apropiadas (69).

Por otra parte, Yang y col. (87) estudiaron mediante espectroscopia infrarroja de múltiple reflexión interna recubrimientos de sílice-zircona obtenidos por sol-gel tratados térmicamente entre 0 y 500 °C. En la figura 16 se muestran los espectros obtenidos. Según estos autores, a medida que se aumentaba el tratamiento térmico, hasta 400 °C, la banda situada a 1018 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión Si-O-Si modifica su posición desplazándose hacia menores frecuencias. Esto implicaba que los enlaces Si-O disminuían debido a la difusión de los iones zirconio, de alto campo de fuerzas, en el interior del vidrio.

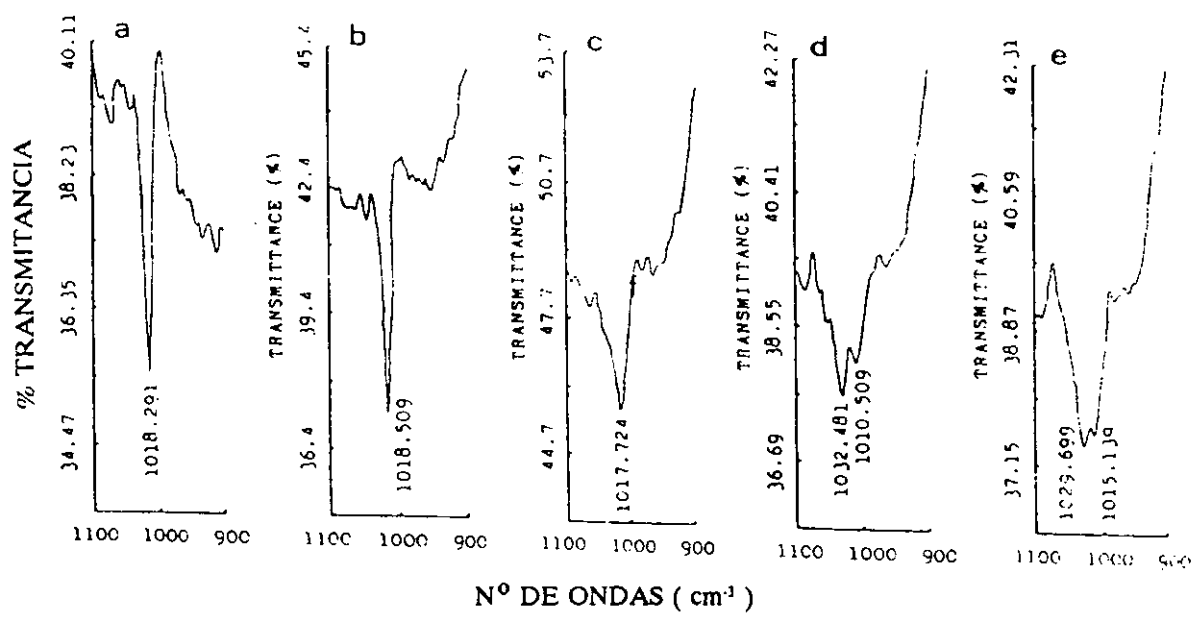


Figura 16.- Espectros infrarrojos de reflexión interna múltiple de recubrimientos de sílice-zircona tratados térmicamente. (A) original, (B) 280 °C, (C) 400 °C y (D) 500 °C.

Al aumentar la temperatura de tratamiento hasta los 500 °C, aparecía una nueva banda a 1010 cm^{-1} , mientras que la banda atribuida a la tensión Si-O-Si se desplazaba hacia mayores frecuencias, 1032 cm^{-1} . Esta nueva banda era atribuida a la formación de enlaces Si-O-Zr. También observaron que al aumentar el tiempo de tratamiento de esta muestra la banda correspondiente a los enlaces Si-O-Zr se hacía más intensa cambiando hacia mayores frecuencias, 1015 cm^{-1} , mientras que la banda de 1032 cm^{-1} descendía hasta los 1029 cm^{-1} sugiriendo que los enlaces Si-O-Si se debilitaban.

Nagarajan y Rao (88) estudiaron también geles de sílice-zircona de diferentes composiciones tratados térmicamente entre 1000 y 1500 °C observando como la muestra de composición 25% SiO_2 - 75% ZrO_2 cristalizaba en la forma cúbica/tetragonal del ZrO_2 a partir de los 800 °C persistiendo dicha fase hasta los 1200 °C. Por encima de esta temperatura se formaba fase tetragonal.

La relación 50/50 también cristalizaba en forma cúbica/tetragonal siendo estable esta fase hasta los 1200 °C transformándose en una mezcla de tetragonal y monoclinica a 1500 °C.

I.4.- ADSORCIÓN

INTRODUCCIÓN

Todas las fuerzas físicas que se producen en la adsorción de un gas por una superficie sólida son fuerzas intermoleculares. Dichas fuerzas tienen su origen en las interacciones electromagnéticas de los núcleos y los electrones. En principio, la distribución de estas fuerzas puede determinarse a partir de las interacciones mutuas y procedimientos de mecánica cuántica conduciendo al conocimiento completo de los estados mecanocuánticos del sistema. Sin embargo, estos procedimientos son demasiado complejos para la aplicación en sistemas de adsorción sencillos, por lo que es necesaria la introducción de aproximaciones y simplificaciones. Una de estas simplificaciones es clasificar las fuerzas en dos tipos: Fuerzas de adsorción física o fisisorción y fuerzas de adsorción química o quimisorción. Esta subdivisión se lleva a cabo mediante el calor involucrado en el proceso. Así, los primeros investigadores de estos procesos asignaron un valor de aproximadamente 80 kJ/mol para definir el límite superior de la adsorción física y a partir de este valor se producía la adsorción química, es decir, el resultado de un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente (88).

Las interacciones moleculares que conducen a una energía potencial de adsorción son de cuatro tipos:

- 1.- Fuerzas de dispersión de tipo London que son el resultado de las atracciones dipolo inducido - dipolo inducido y multipolares.
- 2.- Fuerzas de inducción originadas por la interacción del campo eléctrico superficial sobre dipolos permanentes o dipolos inducidos de las moléculas residentes sobre el adsorbente.
- 3.- Transferencia de carga entre la molécula adsorbida y la superficie resultando un estado de resonancia no enlazante.
- 4.- Enlace dativo resultante de una reacción química entre el adsorbato y los átomos superficiales.

De estos cuatro tipos de interacciones moleculares, únicamente las dos primeras conducen a la adsorción física, la cuarta a la quimisorción y la tercera se encuentra situada en una zona donde es difícil discernir si es adsorción física o química (89).

Las fuerzas de dispersión tipo London son el resultado de la acción de fuerzas de van der Waals donde no existe una transferencia o compartición de electrones entre la molécula y la superficie del sólido. Cuando la molécula se aproxima al sólido, los electrones ocupan una nueva distribución de equilibrio pero mantienen sus respectivas asociaciones.

En esta introducción, únicamente se tratarán las fuerzas de dispersión de London puesto

que son las que se producen entre los vapores orgánicos y las superficies sólidas a analizar.

Las fuerzas de tipo dispersivo y repulsivo siempre están presentes en todos los sistemas, y a su vez, son las fuerzas predominantes cuando la interacción se produce entre moléculas no polares y sólidos covalentes o metálicos.

Si la molécula de gas posee un momento dipolar permanente, o bien mayores, se inducirá en el sólido una distribución de cargas de tipo atractivo.

Si el sólido posee, a su vez, un campo externo, aumentarán las interacciones atractivas con la molécula de gas. Las interacciones de este tipo más fuertes ocurren únicamente en el caso de que el sólido sea de tipo iónico.

1.4.1.- FUERZAS DE DISPERSION Y REPULSIVAS ENTRE MOLÉCULAS

London fue el primer investigador que reconoció, en 1930, la existencia de las fuerzas de dispersión entre pares de átomos o moléculas. Hasta entonces, no había una explicación satisfactoria del porque había interacciones entre moléculas no polares y sólidos no iónicos. De acuerdo con la mecánica cuántica desarrollada por London, los electrones en los átomos o moléculas se encuentran en continuo movimiento incluso cuando se encuentran en sus estados fundamentales. Debido a esto, existe una rápida fluctuación de los momentos dipolares, y dichos momentos dipolares transitorios perturban a un átomo o molécula vecino induciendo en él un momento. De esta forma, el momento temporal en la primera molécula y el momento inducido en la vecina conduce a una fuerza atractiva entre ambas. London demostró que estas fuerzas son lo suficientemente fuertes como para justificar las fuerzas existentes en gases cuyas moléculas no tienen momentos dipolares permanentes.

London obtuvo la siguiente expresión para el potencial de interacción $U_d(r_{ij})$:

$$U_d(r_{ij}) = -(C_1/r_{ij}^6) - (C_2/r_{ij}^8) - (C_3/r_{ij}^{10}) \dots + (R/r_{ij}^{12}) \quad [3]$$

donde el primer término, C_1 , representa la interacción dipolo-dipolo, el segundo término, C_2 , representa la interacción dipolo-cuadrupolo, el tercer término, C_3 , representa la interacción cuadrupolo-cuadrupolo, etc., y R es una constante de repulsión. El cálculo de la energía potencial perdida por una molécula gaseosa al aproximarse a la superficie sólida se obtiene mediante la suma de las interacciones simultáneas de la molécula de gas (i) con cada uno de los átomos del adsorbente (j).

Para adsorbatos poliatómicos puede ser necesaria la suma de interacciones sobre cada átomo de la molécula de adsorbato también. Los valores de r_{ij} de la ecuación anterior se

calculan, para un adsorbente en particular de red cristalina conocida en términos de una distancia sencilla, z , la cual se define como la distancia entre el centro de un átomo en el adsorbato y un plano matemático que atraviesa los centros de los átomos superficiales del adsorbente.

Las constantes C_1 , C_2 , C_3 pueden evaluarse utilizando ecuaciones mecanocuánticas aproximadas y la constante de repulsión, R , no tiene una expresión teórica. Sin embargo puede evaluarse en términos de separación de equilibrio (89).

Cuando se utiliza cálculo numérico en la resolución de la ecuación [3], los términos de segundo orden y mayores pueden despreciarse. Las interacciones dipolo-cuadrupolo son despreciables cuando la distancia de separación $r > 8$ Å. En adsorción física, la distancia adsorbente-adsorbato es, normalmente, menor de 8 Å con lo que no puede despreciarse. Mediante el estudio de la adsorción sobre grafito de varios gases encontrando que la contribución del término C_2 , dipolo-cuadrupolo contribuye aproximadamente un 10% a la energía total de dispersión y el término C_3 , cuadrupolo-cuadrupolo, alrededor del 1%.

Cuando dos moléculas están lo suficientemente próximas, están sujetas a una fuerza de repulsión mutua que se convierte en significativa cuando interaccionan sus nubes electrónicas. Cuando este es el caso, el cálculo de la interacción requiere una aproximación diferente. Debe tenerse en cuenta el principio de exclusión de Pauli y el de cambio electrónico. El potencial de repulsión es de tipo exponencial de la forma (88):

$$U_r(r) = B e^{-ar} \quad [4]$$

donde B y a son constantes. Generalmente se asume una ecuación empírica por conveniencia matemática y sin justificación teórica que posee la siguiente expresión:

$$U_r(r) = C_4/r^m \quad [5]$$

Los valores de B y a se obtienen empíricamente. Los valores de m situados entre 9 y 14 ajustan los datos experimentales si bien se utiliza el valor de $m=12$ más normalmente.

Los términos dispersivo y repulsivo se combinan para obtener el potencial de interacción total. El procedimiento está totalmente injustificado sobre base teórica puesto que los términos dispersivos se calculan asumiendo únicamente perturbaciones débiles mientras que los términos repulsivos se asumen que son fuertes. Para distancias a las cuales existe una gran superposición de las nubes electrónicas, el término dispersivo carece de significado. Sin embargo, dicha

combinación da unos resultados razonablemente satisfactorios desde un punto de vista práctico en el caso de varias moléculas no polares y superficies no iónicas donde no existe una apreciable superposición de las nubes electrónicas.

Combinando el término dispersivo, dipolo-dipolo con el término repulsivo y tomando un valor de $m=12$ se obtiene mediante un simple desarrollo matemático el conocido potencial de Lennard-Jones que tiene la forma:

$$U(r) = - 2\sigma (r^*/r)^6 - \sigma (r^*/r)^{12} \quad [6]$$

donde r^* es la separación de equilibrio y σ es el mínimo de energía potencial ($\sigma>0$).

Como se comentó anteriormente, el término C_1 es el único que se mantiene en los cálculos numéricos además del término repulsivo. Esto se hace por conveniencia matemática a pesar del hecho de que el término C_2 (dipolo-cuadrupolo) es significativo. Debido a esto, el cálculo del potencial de interacción no suele ser demasiado correcto. Ahora bien, el término de repulsión se anula con el término de dispersión dipolo-cuadrupolo. Por lo tanto, si el término de dispersión dipolo cuadrupolo se desprecia, también se debe despreciar el término de repulsión.

Aparecen problemas cuando se intentan aplicar las ecuaciones anteriores a moléculas que son poliatómicas o asimétricas además de no polares. Un camino para resolver este problema es considerar a cada átomo como un centro de fuerzas y sumar, para cada orientación de la molécula, todas las parejas de interacciones intermoleculares de los átomos en las dos moléculas. El procedimiento está justificado por la propiedad aditiva. Sin embargo, puesto que es una aproximación, únicamente es cualitativa debido a que la simetría esférica de los átomos respecto de los centros de fuerza se destruye por la distorsión ejercida por los electrones de los átomos.

Existen otros tipos de potenciales intermoleculares como por ejemplo el de Kihara, Buckingham, etc., que no se van a comentar puesto que son muy similares al potencial de Lennard-Jones (89,90).

Todo el proceso de adsorción realizado en esta Tesis Doctoral estará basado en una interacción adsorbente-adsorbato de tipo London, es decir, puesto que las moléculas orgánicas utilizadas en la caracterización energética superficial de los diferentes sólidos son n-alcanos, desde n-pentano hasta n-octano, las interacciones existentes entre ambos son de tipo dipolo-dipolo inducido y cuando se utilicen vapores orgánicos polares dicha interacción se supondrá que es de la misma forma.

I.4.2.- LA ADSORCIÓN A RECUBRIMIENTO CERO.

INTRODUCCIÓN.

Los estudios realizados sobre la adsorción física de gases en sólidos dan una gran información sobre la naturaleza y valor de las interacciones adsorbente-adsorbato. Estas interacciones son de gran importancia sobre todo cuando se utilizan diferentes tipos de adsorbato sobre un mismo adsorbente, puesto que permite la caracterización superficial del mismo. Esta caracterización se lleva a cabo mediante el cálculo de tres diferentes variables termodinámicas como son la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs.

El estudio de la adsorción de un gas sobre una superficie sólida se puede llevar a cabo mediante dos formas diferentes, estas son: medidas estáticas o medidas dinámicas. Las medidas estáticas consisten en determinar la cantidad en volumen (volumétricas) o en masa (gravimétricas) que el sólido adsorbe a unas presiones determinadas. Las medidas dinámicas o también denominadas cromatográficas consisten en determinar la variación del perfil de un cromatograma obtenido cuando el adsorbato pasa a través del adsorbente a una temperatura dada. Las técnicas cromatográficas a su vez se pueden dividir en dos clases, a recubrimientos finitos y a recubrimiento cero. La técnica cromatográfica a recubrimientos finitos está basada en la inyección de una gran cantidad de adsorbato sobre la columna donde se encuentra el adsorbente. A partir del análisis cromatográfico pueden obtenerse las correspondientes isothermas de adsorción así como la superficie específica y porosidad de la muestra. Estas isothermas de adsorción se analizan sobre modelos teóricos como pueden ser BET, Frenkel-Halsey-Hill, Dubinin-Raduskhevich, etc..

Una segunda forma de análisis del adsorbente, que es la que se tratará en este capítulo, es la denominada cromatografía a dilución infinita o recubrimiento cero. Esta técnica se basa en la inyección sobre el adsorbente de una muy pequeña cantidad de adsorbato de forma que las interacciones producidas son únicamente interacciones adsorbente-adsorbato no existiendo interacciones laterales adsorbato-adsorbato.

Cuando se realizan medidas cromatográficas a dilución infinita nos encontramos en la zona donde se cumple la ley de Henry, es decir, aquella zona donde la cantidad adsorbida es directamente proporcional a la presión, o viceversa, es decir, $P = k \theta$ donde P es la presión, θ es el recubrimiento y k es la constante de proporcionalidad o constante de Henry. De esta forma, las isothermas obtenidas son totalmente lineales.

Los diferentes variables termodinámicas que informan sobre constitución superficial se determinan a partir del volumen de retención de diferentes adsorbatos en función de la

temperatura. El volumen de retención se define como la cantidad de gas portador necesaria para eluir una zona de soluto adsorbido sobre la superficie del adsorbente.

Los adsorbatos más utilizados para el cálculo de las diferentes variables termodinámicas son vapores no polares, es decir, n-alcanos, donde la interacción adsorbente-adsorbato es de tipo London.

Cuando se intenta caracterizar la superficie desde el punto de vista ácido-base, los adsorbatos utilizados son los de tipo polar, ya sean aceptores de electrones o bien donores de electrones.

I.4.3.- TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN A DILUCIÓN INFINITA.

La cromatografía gaseosa inversa a dilución infinita implica que la interacción de los adsorbatos sobre los adsorbentes se realiza de manera reversible donde no existen interacciones entre las moléculas. Los factores principales son el tiempo de retención, t_R , del adsorbato sobre la superficie del adsorbente y el volumen de retención, V_R , que es proporcional al tiempo de retención (91).

Si el soluto se retiene únicamente por la adsorción superficial, el volumen de retención general aplicable a todas las concentraciones de soluto viene dado por:

$$V_N = A(1-jy_0) (d\Gamma/dc) \quad [7]$$

donde V_N es el volumen de retención neto requerido para eluir una zona de la superficie en la cual la concentración en la fase gas (se asume ideal) es c (mol.m^{-3}), y_0 es la fracción molar del adsorbato de la fase gas a la salida de la columna, $A(\text{m}^2)$ es el área superficial total del adsorbente en la columna y es el producto de la superficie específica de la muestra a analizar por el peso de la misma introducida en la columna, Γ es la concentración del adsorbato sobre el adsorbente (mol m^{-2}) y j es el factor de compresibilidad del gas que se expresa como:

$$j = 3/2 \left((P_{in}/P_{out})^2 - 1 / (P_{in}/P_{out})^3 - 1 \right) \quad [8]$$

donde P_{in} y P_{out} son las presiones totales a la entrada y la salida de la columna respectivamente. El término jy_0 en la ecuación [7] es un factor de corrección para el cambio de flujo de gas al atravesar la columna debido a la adsorción o desorción de las moléculas de soluto por la fase estacionaria. Hay que decir que la diferencia existente entre el volumen de retención total y el

volumen de retención neto es que este último es el volumen de retención total restado el volumen muerto de la columna calculado a partir del tiempo de retención de un gas que no se adsorba sobre la superficie. Generalmente, este gas suele ser hidrógeno o metano.

De acuerdo con la ecuación [7], el volumen de retención está relacionado fundamentalmente con el gradiente de concentración $d\Gamma/dc$ de la isoterma de partición. Para el límite de dilución infinita, la fracción de adsorbato en la fase gas es extremadamente pequeño. Si en esta región se cumple la ley de Henry, la isoterma de adsorción es totalmente lineal y asumiendo la idealidad para la fase gas se tiene que:

$$(\delta\Gamma/\delta c)_{\Gamma \rightarrow 0} = \Gamma/c = \Gamma RT/P = k_s \tag{9}$$

donde k_s (m) es el coeficiente de partición de superficie para el soluto, P (Nm^{-2}) es la presión parcial del adsorbato a la temperatura absoluta de la columna T , y R es la constante de los gases. Bajo todas estas condiciones la ecuación [7] puede expresarse de forma simplificada por:

$$V_N = k_s \cdot A \tag{10}$$

Experimentalmente se obtienen picos simétricos de forma que los volúmenes de retención netos son totalmente independientes de la concentración de soluto en la fase gas.

En la interfase gas-sólido, la concentración superficial Γ se identifica con la superficie de exceso de Gibbs. La ecuación de Gibbs de la adsorción, ecuación [11], relaciona la concentración superficial Γ con la presión superficial π (donde π es la reducción de la energía libre superficial producida por la adsorción del vapor a una presión de equilibrio, p).

$$C = 1/RT (d\pi/dLnp) = 1/RT p (d\pi/dp) \tag{11}$$

Si el proceso se realiza a dilución infinita, es decir, cuando se cumple la ley de Henry

$$d\pi/dp \rightarrow \pi/p \tag{12}$$

de forma que

$$\Gamma RT/p = \pi/p \tag{13}$$

Combinando las ecuaciones [9], [10] y [13], las relaciones existentes entre la constante k_s de la ley de Henry, la presión superficial π y el volumen de retención neto, V_N , puede

expresarse como:

$$k_s = V_N/A = \pi/p \quad [14]$$

La energía libre estándar para la transferencia isoterma de 1 mol de adsorbato a una presión de gas estándar de referencia, $p_{s,g}$, a un estado adsorbido viene definido por la presión parcial de equilibrio p , y es:

$$\Delta G^0_A = -RT \ln (p_{s,g}/p) \quad [15]$$

Cuando la adsorción se produce en la región donde se cumple la ley de Henry, la presión parcial de equilibrio, p , de un estado gaseoso de referencia esta relacionado con un estado adsorbido de referencia mediante la presión de esparcimiento π_s .

A partir de la ecuación [14] se tiene que:

$$p = \pi/k_s \quad [16]$$

e igualando $\pi = \pi_s$, donde π_s es la presión de esparcimiento de la superficie en un estado estándar, la ecuación [15] puede expresarse como:

$$\Delta G^0_A = -RT \ln (p_{s,g} k_s/\pi_s) \quad [17]$$

La elección de π_s es un tanto arbitraria no existiendo una uniformidad en la definición de superficie en estado estándar. Sin embargo, la definición más ampliamente utilizada de estado estándar es la introducida por de Boer, el cual define una presión superficial π_s como la separación promedio de la molécula adsorbida (en un gas ideal bidimensional) es igual a la separación promedio en la fase gas a 1 atmósfera de presión y 0°C. Bajo estas condiciones, el valor de la presión de esparcimiento π_s es igual a 0,338 mNm⁻¹ y en el estado estándar $p_{s,g}$ es igual a 101 KNm⁻².

De acuerdo con las ecuaciones [17] y [10], el incremento de energía libre superficial ΔG^0_A , puede expresarse como:

$$\Delta G^0_A = -RT \ln [V_N p_{s,g}/(S_s \cdot \pi_0)] \quad [18]$$

donde m es la masa del adsorbente dentro de la columna y S_e es su superficie específica. Puesto que la elección de los estados de referencia es arbitraria, Schultz y col. (105) propusieron la siguiente ecuación para definir la energía libre superficial.

$$\Delta G = - (RT \ln (V_N) + C) \quad [19]$$

siendo C una constante dependiente del estado de referencia de la molécula adsorbida (105, 106).

A una temperatura dada, el término $(RT \ln(V_N))$ depende únicamente de la naturaleza del sólido y es una medida de las interacciones adsorbente-adsorbato. Este tipo de interacciones son de dos clases. La primera de ellas es la interacción no específica característica de la interacción de un adsorbato no polar con una superficie polar y la segunda, es la interacción específica que ocurren cuando tanto el adsorbente como el adsorbato son polares. Estas interacciones se explicarán más detalladamente en el capítulo siguiente.

Generalmente, se asume que estos dos tipos de interacciones son independientes y además aditivas con lo que la energía libre superficial puede expresarse como:

$$\Delta G^0_A = \Delta G^D_A + \Delta G^{SP}_A \quad [20]$$

o bien como:

$$RT \ln(V_N) + C = -\Delta G^D_A + \Delta G^{SP}_A \quad [21]$$

donde los superíndices D y SP se refieren a las interacciones dispersiva y específica respectivamente (107).

Tanto la energía libre superficial de carácter dispersivo como la específica se producen al mismo tiempo no pudiéndose medir directamente. Para ello, es necesaria la estimación de cada una de ellas de una forma indirecta como se verá posteriormente.

A dilución infinita, el calor diferencial de adsorción, q^0_d , se identifica con $-\Delta H^0_A$ y puede ser calculado a partir de su dependencia con la temperatura de forma que:

$$d(\ln k_s) / d(1/T) = q^0_d / R \quad [22]$$

El cambio en la entropía estándar se obtiene a partir de la relación termodinámica entre ΔG^0_A e ΔH^0_A de forma que (92):

$$\Delta S^0_A = \Delta H^0_A - \Delta G^0_A / T \quad [23]$$

La posibilidad de obtener el valor del calor diferencial de adsorción, q_m , puede también obtenerse mediante el ajuste por mínimos cuadrados a una recta de la ecuación termodinámica.

$$\Delta G_A^0 = \Delta H_A^0 - T\Delta S_A^0 \quad [24]$$

I.4.5.- INTERACCIONES ADSORBENTE-ADSORBATO.

Las interacciones producidas entre un adsorbente y un adsorbato son de dos tipos,

1.- Interacciones no específicas.

2.- Interacciones específicas.

Las interacciones no específicas son aquellas que se producen por la adsorción de compuestos no polares, generalmente n-alcenos, sobre superficies polares. Estas interacciones son las denominadas fuerzas dispersivas de London y son de tipo dipolo-dipolo inducido. Aunque la molécula sea no polar, el adsorbente genera un dipolo inducido en la molécula que es el que interacciona con la superficie. También se las denomina interacciones universales.

Las interacciones específicas son las que resultan como consecuencia de interacciones ácido-base, fuerzas polares y enlace de hidrógeno. Estas interacciones se producen por la adsorción de moléculas polares. Las interacciones específicas a su vez llevan una componente no específica.

Consecuentemente, la energía libre superficial, γ_s , se considera como la suma de dos componentes, la componente dispersiva (γ_s^D) y la componente específica (γ_s^{SP}) de forma que

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^{SP} \quad [25]$$

I.4.5.- INTERACCIÓN NO ESPECIFICA (γ_s^D)

Existen diferentes métodos para el cálculo de la componente no específica. A continuación se comentará el más importante y al final del capítulo se hará mención de otros métodos.

El método más utilizado por su sencillez para la determinación de las propiedades dispersivas de la superficie del sólido es el propuesto por Dorris y col. (92). Este método consiste en la utilización de alcanos lineales, de fórmula general C_nH_{2n+2} , a partir de $n=4$. En este caso, el incremento de la entalpía libre de adsorción correspondiente a un grupo metileno, $-CH_2-$, es constante al pasar de un alcano a otro.

Teóricamente, en orden a comparar la adsorción superficial en la región donde se cumple la ley de Henry para una serie de hidrocarburos sobre líquidos polares, Martin (93) introdujo

el concepto de "adsorbabilidad", el cual se define como el producto de la constante k_s de la ley de Henry y la presión de vapor saturado del adsorbato, P_0 . Martin observó empíricamente que $k_s P_0$ varía inversamente con la tensión superficial del hidrocarburo saturado, γ_1 . Hartkopf (94) posteriormente indicó que una representación gráfica de $k_s P_0$ frente a γ_1 extrapolado a 0 de adsorbabilidad ($k_s P_0 = 0$) conduciría a la componente de London de la energía libre superficial del adsorbente, γ_s^D . El valor de $k_s P_0$ es exactamente la presión de esparcimiento π cuando se sustituye p por P_0 en la ecuación [14], cuando $p/P_0 = 1$.

Cuando se utiliza un líquido puro como estado de referencia y se representa gráficamente π frente a p/P_0 la relación es totalmente lineal cuando $p/P_0 \rightarrow 0$ (92).

Se ha encontrado que, dentro de los errores experimentales, las representaciones son de tipo lineal. La ordenada en origen a presión superficial cero se identifica con γ_s^D , la contribución de London a la energía libre superficial (95).

Ahora bien, cuando la estimación de la energía libre superficial a partir de la extrapolación de la adsorbabilidad, $k_s P_0$, se realiza para una serie de n-alcanos homólogos generalmente no es válido. Sin embargo, debe existir una aproximación alternativa para la relación entre la adsorbabilidad, presión superficial a bajo recubrimiento y el número de átomos de carbono del adsorbato.

Si dos n-alcanos con n y $n+1$ átomos de carbono tienen la misma pendiente inicial cuando interaccionan con la misma superficie obviamente se cumple que

$$k_s^n / k_s^{(n+1)} = P_0^{(n+1)} / P_0^n \quad [26]$$

donde k_s y P_0 pueden expresarse como las energías libres de adsorción y licuefacción respectivamente. El problema es definir un estado estándar apropiado para comparar los dos valores. Esto se lleva a cabo utilizando cantidades incrementales. El incremento de la energía libre y entropía de grupos metileno para serie homólogas es independiente de los valores tomados para los parámetros del estado estándar siempre que se utilicen los mismos estados estándar para cada homólogo (92). El incremento en la energía libre de licuefacción, ΔG_L , por grupo metileno, entre dos n-alcanos de n y $n+1$ átomos de carbono puede expresarse como:

$$\Delta G_L^{(CH_2)} = \Delta G_L^{(n+1)} - \Delta G_L^n = -RT \ln (P_0^n / P_0^{n+1}) \quad [27]$$

Por similitud para el proceso de adsorción desde una fase gas ideal a una fase adsorbida ideal, el incremento por CH_2 en la energía libre molar de adsorción es:

$$\Delta G_A^{(CH_2)} = -RT \ln (k_s^{(n+1)}/k_s^n) \quad [28]$$

Restando las ecuaciones [28] y [27] se obtiene:

$$\Delta G_A^{(CH_2)} - \Delta G_L^{(CH_2)} = -RT \ln [k_s^n P_0^n / (k_s^{(n+1)} P_0^{(n+1)})] \quad [29]$$

Comparando las ecuaciones [26] y [29] es evidente que $k_s P_0$ es independiente de la longitud de la cadena de una serie homóloga cuando el incremento de energía libre de adsorción es igual al incremento de energía libre de licuefacción.

Veamos ahora si la energía libre de adsorción por grupo metileno origina una vía para la estimación de γ_s^D para un adsorbente.

Mathur y Saha (96) propusieron que la energía libre de adsorción por CH_2 a recubrimiento cero da una estimación de la polaridad del adsorbente. Sin embargo, las interacciones de los grupos metileno se presentan a través de fuerzas de London. Por lo tanto, el potencial de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente estará reflejado por el calor de adsorción más que por la energía libre. La energía libre se relacionará únicamente con las fuerzas de London si la energía libre es proporcional al calor de adsorción.

Aunque la energía libre de adsorción para un grupo metileno no parece apropiada debido a la polaridad del adsorbente parecen ser una medida significativa de las fuerzas de London que controlan el proceso de adsorción.

De acuerdo con Fowkes (97), el trabajo de adhesión W_A entre un hidrocarburo saturado y una segunda fase viene dado por la media de las componentes de London de las energías libres superficiales de cohesión ($W_c^L = 2 \gamma^L$) de las dos fases puras de forma que:

$$W_A = (W_{c1}^L W_{c2}^L)^{1/2} = 2 (\gamma_1^L \gamma_s^D)^{1/2} \quad [30]$$

Puesto que la fase 1 es un hidrocarburo saturado, Fowkes postuló que γ_1^L es igual a su tensión superficial mientras que γ_s^D representa la parte London de la energía libre superficial total de la fase 2. Sin embargo, el trabajo de adhesión se refiere a la separación de dos fases macroscópicas y no a la eliminación de un gas ideal de la superficie de un sólido o de un líquido.

En orden a poder comparar la energía libre por mol de grupo metileno con el trabajo de adhesión, dicha energía libre tiene que ser convertida a unidad de área de un grupo metileno. **Para realizarlo, debe asignarse un valor para el área superficial efectiva que ocupa un grupo metileno interaccionante.** Se asumirá que el área ocupada por un grupo CH_2 es la misma que

ocupa la sección transversal en una ordenación paralela de las cadenas de n-alcano sobre el líquido. Suponiendo esto, se obtiene que el valor del área efectiva de un grupo CH₂ es $a_{CH_2}=0,06 \text{ nm}^2$ (92).

Por tanto, la componente de London de la energía libre superficial del adsorbente puede calcularse a partir de la ecuación:

$$-\Delta G_A^{(CH_2)}/(N a_{(CH_2)}) = 2 (\gamma_{(CH_2)} \gamma_L^L)^{1/2} \quad [31]$$

donde N es el número de Avogadro y todas las demás variables tienen su significado usual, siempre que se conozca la tensión superficial formada únicamente por grupos CH₂. Dicha tensión superficial se calcula a partir de la dependencia con la temperatura de un polietileno lineal a temperaturas por encima de la fusión. De esta forma y mediante extrapolación a bajas temperaturas se obtiene el valor de $\gamma_{(CH_2)}$ que es igual a 35,6 mNm⁻¹ a 20°C (98).

Por lo tanto, la componente dispersiva de London puede expresarse como:

$$\gamma_s^D = (-\Delta G_A^{(CH_2)})^2 / 4 N^2 a^2 \gamma_{(CH_2)} \quad [32]$$

y se calcula a partir de la recta al representar -ΔG en función del número de átomos de carbono del n-alcano de forma que el incremento -ΔG_A^{CH₂} permanece constante al pasar de un alcano a otro.

Fowkes (97) propuso que las tensiones superficiales en interfases son la suma de varias contribuciones cada una resultante de una fuerza intermolecular particular, como enlace de hidrógeno, enlace metálico y especialmente las fuerzas de dispersión de London. Las fuerzas de dispersión de London son fuerzas de tipo atractivo resultantes de la interacción o fluctuación de dipolos eléctricos con dipolos eléctricos inducidos en los átomos o moléculas vecinos. Por lo tanto la componente de London da información de dicha contribución a la energía superficial.

Más recientemente, Schultz y col. (105) propusieron una nueva forma para calcular la componente dispersiva de London de la energía superficial a temperatura ambiente a partir de la ecuación:

$$RT \ln V_N + C = 2 N_A (\gamma_s^D)^{1/2} a_{(CH_2)} (\gamma_L^L)^{1/2} + C \quad [33]$$

donde γ_L^L es la tensión superficial del n-alcano y $a_{(CH_2)}$ es el área de la molécula de n-alcano.

Esta ecuación proporciona valores similares a los obtenidos por el método de Gray, ecuación [25].

I.4.5.1.- OTROS MÉTODOS DE CALCULO DE LA INTERACCIÓN NO ESPECIFICA.

El método anteriormente expuesto para el cálculo de γ_s^D se basa en la cromatografía a dilución infinita, pero existen otros métodos los cuales permiten el cálculo de γ_s^D de forma diferente.

Un primer método está basado en la medida del ángulo de contacto de una gota de líquido depositada sobre una superficie plana de la muestra a caracterizar (109).

Un segundo método se basa en la determinación y posterior interpretación de la isoterma de adsorción. A partir de los datos experimentales se calcula la presión de esparcimiento π , utilizando la forma integrada de la relación de Gibbs. A partir de π , es posible el cálculo de γ_s^D . Sin embargo, este método no es muy útil debido a que se necesita bastante tiempo para la obtención de una forma lo más correcta posible, de la isoterma de adsorción y posterior tratamiento matemático de la misma (110).

I.4.6.- INTERACCIONES ESPECIFICAS.

Las interacciones específicas se producen cuando se utilizan adsorbatos polares en los que existe una distribución de cargas. Hay que tener en cuenta que los adsorbentes polares además poseen interacciones no específicas de tipo London.

Las fuerzas que entran en juego en las interacciones específicas pueden ser de tres tipos: fuerzas polares, fuerzas ácido-base e interacciones producidas por enlace de hidrógeno. Todas estas fuerzas dependen tanto de las características del adsorbente como del adsorbato. Por lo tanto, es de gran importancia el encontrar un método capaz de poder obtener la magnitud de dicha interacción o bien un método capaz de separar las componentes dispersiva y la específica para un mismo adsorbato.

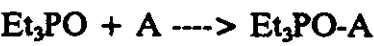
Como se ha comentado anteriormente, las interacciones específicas son debidas a diferentes tipos de fuerzas. Sin embargo, Fowkes (108) estimó que las interacciones de tipo específico son esencialmente interacciones de tipo ácido-base. Realmente, se sabe que la energía de interacción ácido-base es mucho mayor que las interacciones polares puras y que las interacciones producidas por enlace de hidrógeno. Por lo tanto, cuando se producen interacciones ácido-base entre un adsorbente y un adsorbato, todas las demás contribuciones de tipo polar pueden despreciarse.

El término ácido-base, en este caso, es más amplio que el concepto ácido-base dado por Lewis. Este nuevo concepto fue definido por Gutmann (100).

Para Gutmann, una base está caracterizada por la posibilidad de donar electrones (DN) y se define como el valor de la entalpía molar para la reacción de una sustancia básica con

pentacloruro de antimonio, SbCl_5 , que actúa como aceptor de referencia en una disolución 10^{-3}M de 1,2 dicloroetano.

Un ácido está caracterizado por la capacidad de aceptar electrones (AN), y se define, mediante un proceso experimental diferente, sobre la base del desplazamiento químico, δ , en resonancia magnética nuclear del fósforo 31, P^{31} , de la trietilfosfina, Et_3PO , en presencia del disolvente a caracterizar. El compuesto SbCl_5 , se toma como aceptor de referencia de forma que:



donde $\text{AN}=100 \times \delta \text{ (Et}_3\text{PO-A)/}(\delta\text{Et}_3\text{PO.A})$ en 1,2 dicloroetano.

La necesidad de tener dos términos independientes para describir las interacciones específicas es debido, en primer lugar, a que la mayoría de las superficies sólidas se comportan o bien como donoras de electrones o bien como aceptoras de electrones y, en segundo lugar, a que muchos de los compuestos orgánicos utilizados en la caracterización superficial del adsorbente son anfóteros pudiendo actuar tanto como ácidos o como bases.

A partir de la definición dada por Gutmann sobre ácidos y bases, se establecieron las características de algunos compuestos orgánicos utilizados en el cálculo de las interacciones específicas. Así en la Tabla VI se muestran dichas características.

Tabla VI
Valores de AN y DN para diferentes adsorbatos.

ADSORBATO	DN	AN	CARÁCTER
n-pentano	0	0	Neutros
n-hexano	0	0	
n-heptano	0	0	
n-octano	0	0	
1,2 Dicloroetano	0	16,7	Acido
Cloroformo	0	23,1	
Benceno	0,1	8,0	
Acetona	17,0	12,5	Anfóteros
Acetato de etilo	17,1	9,3	
Dietileter	19,2	3,9	Básicos
Tetrahidrofurano	20,0	8,0	

I.4.6.1.- CALCULO DE LAS CONSTANTES ACIDAS Y BÁSICAS DE LA SUPERFICIE.

Como se había visto anteriormente, el incremento de la energía libre de Gibbs superficial viene dado por

$$\Delta G = -RT \ln (k_s P_{s,g} / \pi_s) \quad [33]$$

Otra forma de expresar esta ecuación es:

$$\Delta G = 2,3 RT \log [V_N / (A RT)] \quad [34]$$

El valor de ΔG está relacionado con el incremento en el potencial químico $\Delta \mu^0$ (120, 121), según la ecuación

$$\Delta G^0 = \Delta \mu^0 \quad [35]$$

de forma que la ecuación [34] puede expresarse como

$$\Delta \mu^0 / 2,3 RT = \log [V_N / (A RT)] \quad [36]$$

indicando que el logaritmo decimal del volumen de retención V_N a una temperatura dada, T , es una cantidad termodinámica proporcional al cambio del potencial químico estándar del soluto debido a la adsorción a una temperatura dada.

La ecuación [36] puede expresarse también como

$$\log V_s = \Delta \mu^0 / 2,3 RT + \log (273 RS) \quad [37]$$

donde

$$V_s = 273 V_N / mT \quad [38]$$

Snyder (122) indicó que la ecuación [37] puede expresarse de la siguiente forma:

$$\log V_s = k A (\gamma_s^D)^{0,5} + k'S^0 - 1,5RT / 2,3RT + \log (273RS) \quad [39]$$

donde A es el área superficial ocupada por la molécula adsorbato, γ_s^D es la contribución a la energía libre superficial de la componente de London.

El término constante $-1,5 RT/2,3 RT = -0,651$ es un término entrópico introducido por Snyder que tiene en cuenta el decrecimiento neto de la energía translacional de una molécula debida a la adsorción. Posteriormente, Snyder sugirió que el término -0.651 podía ser reemplazado por otro término constante C el cual aparentemente varía con la temperatura de realización y la naturaleza del adsorbente.

k y k' son constantes y pueden considerarse como una representación de la posibilidad de la superficie sólida a intercambiar interacciones de dispersión y específicas respectivamente.

De acuerdo con Snyder, S^0 es una propiedad del soluto que representa la posibilidad a interaccionar específicamente con un sólido. Por lo tanto, S^0 depende del soluto en presencia del adsorbente.

Una mejor aproximación consiste en reemplazar el término $k'S^0$ de la ecuación [39] por la suma de los términos cada uno describiendo un fenómeno en particular que contribuyen a las interacciones específicas. De esta forma, la ecuación [39] puede expresarse de la forma (101):

$$\log V_s = C (\gamma_s^D)^{0.5} + c'(DN) + c''(AN) - c + \log(273RS) \quad [40]$$

donde DN es número donador de electrones del adsorbato y AN es el número aceptor de electrones definidos por Gutmann.

El término C en la ecuación [40] es una constante que describe la posibilidad de la superficie sólida de intercambiar interacciones tipo London mientras que c' y c'' representan la posibilidad de la superficie sólida a recibir interacciones específicas mediante aceptación o donación electrónica respectivamente.

1.4.6.2.- ÍNDICE ACIDO-BASE (Ω).

Mediante el denominado índice ácido base, Ω , es posible caracterizar la superficie sólida desde un punto de vista cualitativo.

Se define Ω como la relación de los volúmenes de retención netos de una molécula básica y una molécula ácida. Esto permite la detección de las variaciones ácido/base del adsorbente, es decir:

$$\Omega = V_N \text{ base} / V_N \text{ ácido} \quad [41]$$

Por ejemplo si una muestra tiene un potencial de interacción ácido muy fuerte, el valor de Ω será muy alto puesto que la interacción (ó V_N) del adsorbato básico es importante. Por el contrario, el valor de Ω será bajo para superficies de tipo básico. Por lo tanto, Ω es un buen indicador de la variación de las propiedades superficiales. Es muy importante tener en cuenta que únicamente con dos inyecciones se sabe de una forma aproximada el comportamiento superficial (106).

I.4.6.3.- MÉTODOS DE CALCULO DE LA COMPONENTE ESPECIFICA.

1.- Método Saint Flour y Papirer

El método más utilizado para el cálculo de las interacciones específicas es el desarrollado por Saint Flour y Papirer (99). Cuando se inyecta un adsorbente de tipo polar las interacciones que se producen son tanto dispersivas como específicas. Pero únicamente se determina un único tiempo de retención y en consecuencia un único volumen de retención. El problema es por lo tanto, la separación de ambas contribuciones.

El método de Saint Flour y Papirer, es un método semiempírico el cual se muestra esquemáticamente en la siguiente figura.

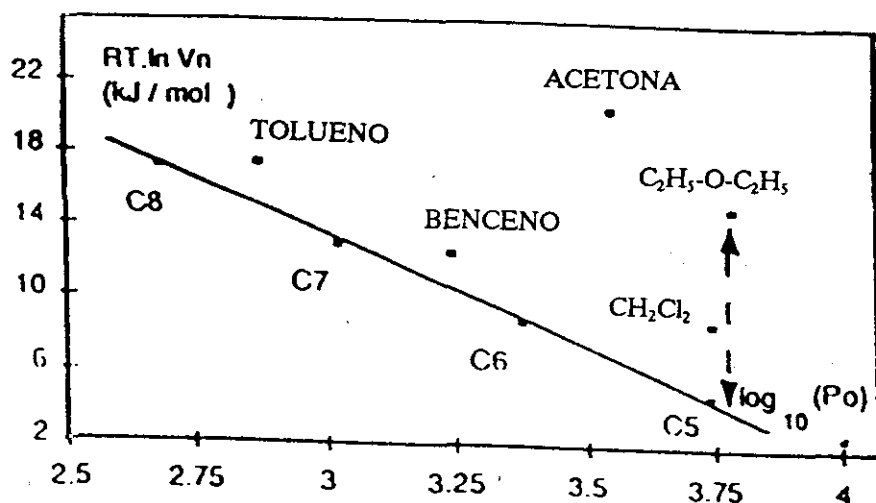


Figura 17.- Variación de los volúmenes de retención netos de diferentes solutos con el logaritmo decimal de la presión: Definición de I_{sp}

Cuando se representa la variación del logaritmo neperiano del volumen de retención neto (o variación de la energía libre estándar de adsorción) frente al logaritmo decimal de la presión de vapor, P_0 , de los solutos inyectados en la columna, normalmente se obtiene una línea recta para la familia de solutos como los n-alcenos, mientras que los puntos correspondientes a los adsorbatos polares se desplazan por encima de dicha línea. Por lo tanto, puesto que los alcanos únicamente intercambian interacciones tipo London puede tomarse la línea recta de los alcanos como una línea de referencia de forma que el parámetro de interacción específica, I_{sp} , se define como la separación existente entre la línea de los alcanos y el punto correspondiente a una muestra polar teniendo la misma P_0 que un alcano real o hipotético (102, 106).

Por lo tanto, puede decirse que cuanto mayor sea la diferencia o altura entre la recta de los alcanos y la muestra polar, mayor será la interacción específica I_{sp} .

Las interacciones específicas pueden ser consideradas como una consecuencia de la transferencia electrónica parcial entre el adsorbato y la superficie sólida. Drago y col. (104) indicaron que además de las interacciones ácido-base entre el adsorbente y el adsorbato debería introducirse un parámetro adicional que describiera las interacciones donador-aceptor en la solución. De todas formas, este tipo de interacciones son totalmente despreciables puesto que la caracterización superficial se realiza en condiciones prácticamente ideales debido a que la cantidad de soluto inyectada es mínima.

Como se ha comentado anteriormente, las interacciones específicas son de tipo ácido-base. En función del valor de AN y DN puede atribuirse a la superficie del sólido una constante ácida, K_A , y una constante básica, K_B , de forma que (99, 106):

$$I_{sp} = K_A (DN) + K_B (AN) \quad [42]$$

y dividiendo por AN se obtiene

$$I_{sp}/AN = K_A DN/AN + K_B \quad [43]$$

De esta forma, representando gráficamente I_{sp}/AN en función de DN/AN se obtiene una recta de ordenada en el origen la constante básica de la superficie y de pendiente la constante ácida. Esto se muestra en la figura 18.

También, I_{sp} depende linealmente del valor de DN del adsorbato. La pendiente de dicha recta muestra el comportamiento de la superficie respecto a su tendencia a intercambiar interacciones específicas al adquirir electrones de un adsorbato polar. A su vez, I_{sp} varía

igualmente de forma lineal con el valor de AN, indicando la tendencia del adsorbente a ceder electrones al adsorbato. Esto se muestra en las figuras 19 y 20

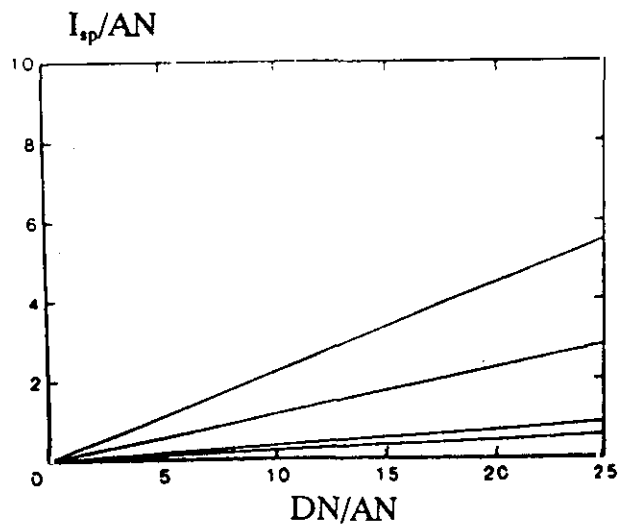


Figura 18.- Variación de I_{sp} en función de DN/AN

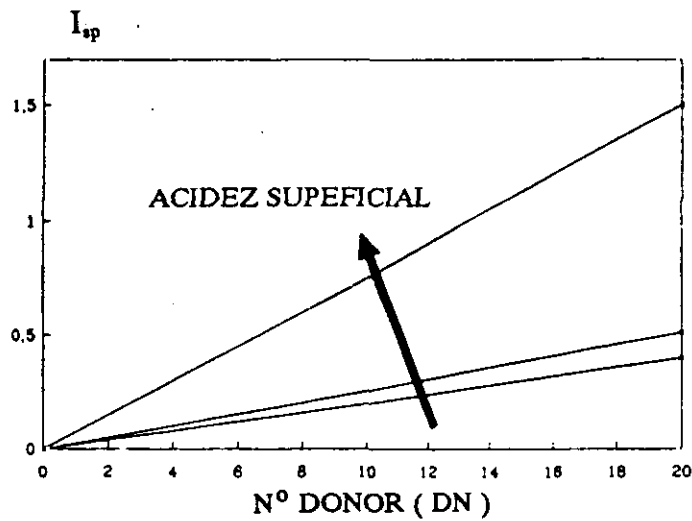


Figura 19.- Variación de I_{sp} en función de DN.

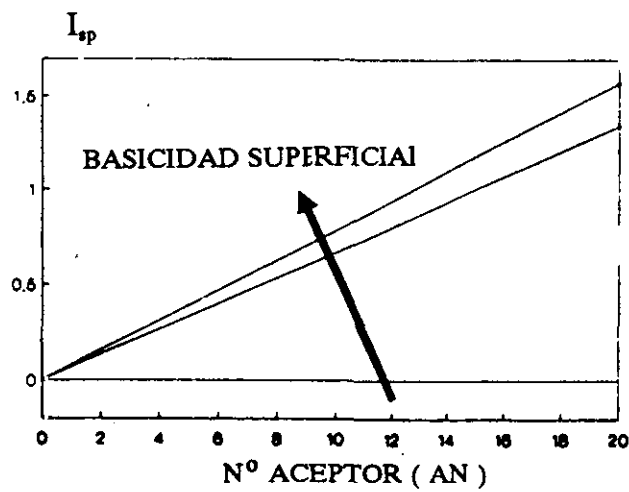


Figura 20.- Variación de I_{sp} en función de AN.

2.- Método de Schultz y col.

El método de Schultz y col. (91) consiste en la separación de la energía de adhesión W_A en diferentes términos cada uno dependientes de las interacciones de dispersión, polares, puentes de hidrógeno, etc. (111). Por lo tanto, la energía de adhesión puede escribirse como la suma de dos términos, W_A^D debido a las interacciones de origen dispersivo y W_A^{SP} debido a las interacciones específicas.

$$W_A = W_A^D + W_A^{SP} \quad [44]$$

En el caso de la adsorción de una molécula gaseosa sobre la superficie del adsorbente a dilución infinita se tiene que:

$$-\Delta G_A/(N a) = W_A^D + W_A^{SP} \quad [45]$$

o bien

$$RT \ln V_N + C = N a (W_A^D + W_A^{SP}) \quad [46]$$

Si el adsorbato sólo intercambia con la superficie interacciones dispersivas entonces $W_A^{SP}=0$ con lo que:

$$RT \ln V_{N_{ref}} + C = N a W_A^D \quad [47]$$

que se corresponde únicamente en el caso de los alcanos. Si los adsorbentes son polares, considerando como primera aproximación que las interacciones específicas son aditivas, la expresión completa será:

$$RT \ln V_N + C = RT \ln V_{N_{ref}} + C + N a W_A^{SP} \quad [48]$$

Suponiendo que las constantes C son idénticas en los dos miembros puesto que se elige un mismo estado de referencia se tendrá:

$$RT \ln V_N = RT \ln V_{N_{ref}} + N a W_A^{SP} \quad [49]$$

El término de interacción específica puede definirse a partir de la medida de los volúmenes de retención según:

$$N a W_A^{SP} = RT \text{Ln} (V_N/V_{Nref}) \quad [50]$$

o bien

$$W_A^{SP} = RT \text{Ln} (V_N/V_{Nref})/(N a) \quad [51]$$

siendo W_A^{SP} el trabajo de adhesión característico de las interacciones entre un adsorbato polar y la superficie del adsorbente.

Puesto que el trabajo de adhesión se define como (92)

$$W_{A(CH_2)} = 2\sqrt{(\gamma_s^D \gamma_{CH_2}^D)} = -\Delta G_A/(N a_{CH_2}) \quad [52]$$

generalizando puede escribirse:

$$-\Delta G_A = 2 N a \sqrt{(\gamma_s^D \gamma_L^D)} + N a W_A^{SP} = RT \text{Ln} V_N + k \quad [53]$$

Schultz y col. propusieron adoptar la representación

$$RT \text{Ln} V_N = f(a\sqrt{\gamma_L^D}) \quad [54]$$

para el cálculo de las interacciones específicas donde a es el área de la molécula. Al hacer dicha representación se obtiene una línea recta para los alcanos de pendiente $2N\sqrt{\gamma_s^D}$ que permite calcular la componente γ_s^D . Cuando se representan los adsorbatos polares, al igual que en el método de Saint Flour (99), estos se encuentran por encima de la recta de referencia de los alcanos como se muestra en la figura 21, y las interacciones específicas serán características de la ecuación: $-\Delta G_A^{SP} = N a W_A^{SP}$

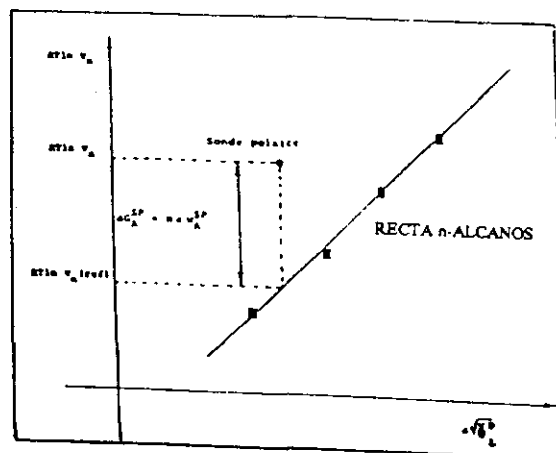


Figura 21.- Definición de I_{sp} según el método de Shultz y col.

Como puede observarse, la representación se realiza en función del área ocupada por la molécula con lo cual es necesario saber dicha área. Para los alcanos, las áreas fueron determinadas por Kiselev encontrando que el área del pentano es de 45 A² incrementándose en 6 A² al pasar de n a n+1 átomos de carbono.

El área ocupada por una molécula polar se determina a partir de la ecuación [53] de forma que :

$$a=RTLnV_N+K/2N\sqrt{\gamma_s^D\gamma_L^D}=-\Delta G_A/(2N\sqrt{\gamma_s^D\gamma_L^D}) \tag{55}$$

En la Tabla VII se muestran los valores de las áreas de las moléculas así como la componente dispersiva γ_L^D de la energía libre superficial del líquido (112).

Hay que decir que los valores determinados a partir de la ecuación anterior comparados con los obtenidos a partir de los radios atómicos y de van der Waals (113) son mayores debido a que la molécula puede adsorberse de diferentes formas dependiendo de la naturaleza de las interacciones adsorbente-adsorbato. Las áreas que se obtienen a partir de la adsorción de gas por el método BET son más fiables debido a que la adsorción es más homogénea sobre la superficie.

TABLA VII
Valores del área de diferentes moléculas orgánicas y su energía superficial en estado líquido.

ADSORBATO	a (A ²)	γ_L^D (mJm ⁻²)
n-pentano	45	16,2
n-hexano	51,5	18,4
n-heptano	57	20,3
n-octano	63	21,3
Benceno	46	26,7
Acetona	42,5	16,5
Acetato Etilo	48	19,6
THF	45	22,5
Eter	47	15
CCl ₄	46	26,8
CH ₂ Cl ₂	38	26,5
CHCl ₃	44	25,9

3.- Método de Dong y col.

El método de Dong y col. (107) supone, al igual que el método de Schultz, que las interacciones son independientes y aditivas de forma que:

$$RT \ln V_N + C = (-\Delta G_A^D) + (-\Delta G_A^{SP}) \quad [56]$$

donde los superíndices D y SP se refieren a las interacciones de tipo dispersivo y específico respectivamente. En el caso más simple de dos partículas (moléculas o átomos) separados por una distancia r_{12} , la energía de las interacciones dispersivas (U^D) debido a las fuerzas de London (114) se calcula a partir de:

$$U^D = -3/2 I_1 I_2 / (I_1 + I_2) \alpha_1 \alpha_2 (1/r_{12})^6 \quad [57]$$

donde I es el potencial de ionización y α la polarizabilidad de la molécula.

La polarizabilidad de una molécula se compone de la polarizabilidad electrónica, α_e , y la polarizabilidad atómica α_a , de forma que $\alpha = \alpha_e + \alpha_a$. La polarizabilidad atómica generalmente es muy pequeña y puede despreciarse de forma que $\alpha \approx \alpha_e$, siendo α una propiedad microscópica de la molécula y no determinable directamente. El que sea despreciable la polarizabilidad atómica es debido a que la polarizabilidad es aproximadamente proporcional al volumen de la molécula y puesto que el volumen atómico es muy pequeño en comparación con la electrónica, la polarizabilidad atómica se puede despreciar. Sin embargo, la propiedad macroscópica correspondiente, la polarización de deformación molar P_D , es igual a la refracción molar de las moléculas con lo que

$$P_D = 4/3 \pi N \alpha_e = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) M/\rho \quad [58]$$

donde n , ρ y M son el índice de refracción, el volumen molar y la masa molar de las moléculas respectivamente.

Los valores de P_D (115) se dan en la Tabla VIII así como otras constantes de diferentes moléculas orgánicas. Los valores de P_D se calculan a partir de la ecuación [57].

TABLA VIII

Características de algunas moléculas orgánicas.

VAPORES	M (g mol⁻¹)	ρ (cm³ g⁻¹)	n	I (eV)	P₀ (cm³ mol⁻¹)
n-pentano	72,15	0,6262	1,3575	10,35	25,3
n-hexano	86,18	0,6548	1,3723	10,18	29,9
n-heptano	100,21	0,6838	1,3876	9,90	35,5
n-octano	114,23	0,7025	1,3974	---	39,1
Cloroformo	119,38	1,4892	1,4457	11,42	21,5
Benceno	78,12	0,8737	1,4979	9,24	26,2
Acetona	58,08	0,7844	1,3560	10,22	16,2
Acetato de etilo	88,11	0,8945	1,3698	10,11	22,3
Tetrahidrofurano	72,11	0,8892	1,4050	9,42	19,9
Eter etílico	74,12	0,7134	1,3524	9,60	22,5

El cambio de energía debido a las interacciones dispersivas adsorbato adsorbente basado en las ecuaciones [56] y [57] es

$$\Delta U_A^D = - 27/32 \ 1/(\pi^2 N^2) (I_1 I_2)/(I_1 + I_2)$$

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1/r_{ij}^a)^6 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1/r_{ij}^s)^6 \right\} P_{D1} P_{D2} =$$

$$= - C' P_{D1} P_{D2} \quad [59]$$

donde r_{ij}^a es la distancia gas sólido en el estado gaseoso de referencia y r_{ij}^s es la distancia en el estado adsorbido de referencia, i representa las moléculas de adsorbato, N el número de Avogadro y j es el número de átomos superficiales del adsorbente, y $n \geq N$.

En la práctica, el valor de C' se determina a partir de los dos estados de referencia siguientes:

- 1.- En el estado gaseoso de referencia

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1/r_{ij}^a)^6 = 0 \quad [60]$$

Esto significa que las moléculas de adsorbato se encuentran lo suficientemente lejanas de la superficie como para no intercambiar interacciones de tipo dispersivo.

- 2.- En el estado adsorbido de referencia

$$r_{ij}^s = r_0 \quad \text{para } j=i$$

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1/r_{ij}^s)^6 \quad \text{para } j \neq i \lll$$

$$\lll \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1/r_0)^6 \quad \text{para } j=i \quad [61]$$

Esto significa que una molécula adsorbida, i , se encontrará a la menor distancia posible, r_0 , de únicamente uno de los átomos superficiales, j . La interacción dispersiva entre la molécula

adsorbida i y los diferentes átomos de la superficie son despreciables comparados con los átomos interaccionantes.

Considerando que en un gas ideal, todas las moléculas del adsorbato son iguales, el valor de C' puede expresarse como:

$$C' = 27/32 [1/\pi^2 N^2 I_1 I_2 / (I_1 + I_2) (1/r_0)^6] \quad [62]$$

C' tiene un valor de 30 Jmol cm^{-6} para un valor de los potenciales de ionización de 10 eV y $U_0 = 0.4 \text{ nm}$.

No obstante, si se elige el mismo estado de referencia es posible escribir

$$\Delta G_A^D \approx \Delta U_A^D = -C' P_{D1} P_{D2} \quad [63]$$

y sustituyendo la ecuación [61] en la ecuación [56] se obtiene

$$RT \text{Ln} (V_N) + C = C' P_{D1} P_{D2} + (-\Delta G_A^{SP}) \quad [64]$$

Donde las constantes C y C' se relacionan con el mismo estado de referencia. Esta ecuación es la base del estudio de las propiedades superficiales de los sólidos mediante cromatografía gaseosa inversa a dilución infinita.

En el caso de la adsorción de n -alcanos que no intercambian interacciones específicas, $\Delta G_A^{SP} = 0$ con lo que

$$RT \text{Ln} (V_N) + C = C' P_{DP} P_{DS} \quad [65]$$

donde los subíndices P y S se refieren al adsorbato y al sólido respectivamente.

La variación del término $RT \text{Ln}(V_N)$ en función de la polarización de deformación molar para los n -alcanos, P_D , es de carácter lineal como se muestra en la figura 22 donde la pendiente $C'P_{DS}$ será proporcional a la capacidad del sólido a intercambiar interacciones dispersivas con el adsorbato.

En el caso de la adsorción de adsorbatos polares el término $RT \text{Ln} V_N$ posee ambos tipos de interacciones es decir, dispersivas y específicas. La componente dispersiva de la interacción se determina mediante el término $(C' P_{DP} P_{DS})$. Puesto que la polarización de deformación de la superficie sólida P_{DS} es una propiedad intrínseca, tiene siempre el mismo valor

independientemente de los adsorbentes con los que interacciona. Consecuentemente, en la representación $RTLNV_N = f(P_{DP})$ los puntos correspondientes a la componente dispersiva de las interacciones se localizan sobre la línea recta de los n-alcenos mientras que los puntos correspondientes a las interacciones totales (dispersivas + específicas) se sitúan fuera de dicha línea recta. Por lo tanto, la distancia entre estos puntos y sus puntos correspondientes proyectados sobre la línea recta son la medida de las interacciones específicas expresadas mediante el término $(-\Delta G_A^{SP})$ de la figura 22.

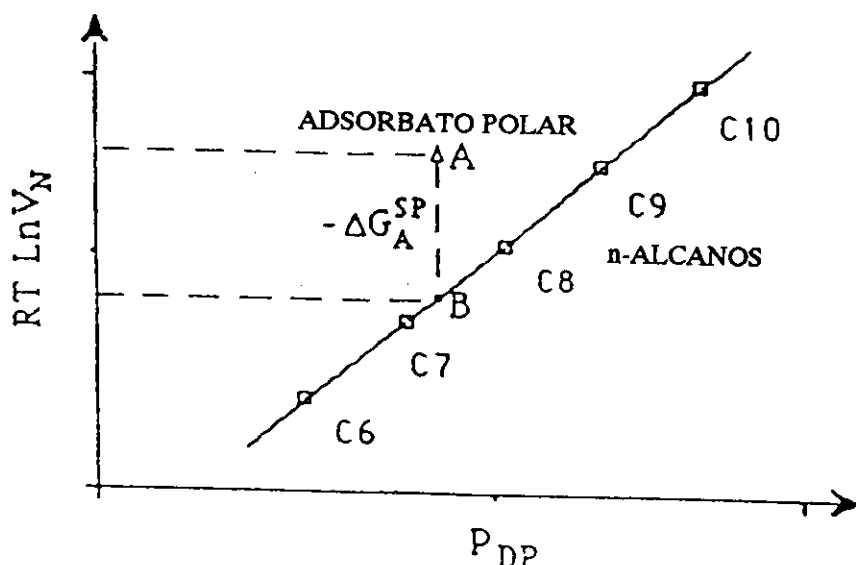


Figura 22.- Definición de I_{ap} según el método de Dong y col.

4.- Método de Donnet y col.

El método de Donnet y col. (26) es el más reciente hasta la fecha.

Todos los métodos vistos hasta ahora están desarrollados para interacciones adsorbente-adsorbato en los cuales las interacciones se producen entre especies aisladas y las superficies a dilución infinita y, por lo tanto, en un estado que es muy diferente del estado líquido elegido como de referencia. Además, en el caso de sólidos con alta componente de London, es decir, alta energía dispersiva superficial, las medidas se realizan a altas temperaturas generalmente a partir de 150°C hasta los 300°C. Este gran intervalo de temperaturas está muy por encima de la temperatura ambiente en la cual se determina γ_L^L y el valor de a de acuerdo con la ecuación [33], y también muy por encima de la validez de la ecuación de Antoine para la determinación de la presión parcial de los adsorbentes y en especial de los más volátiles.

El desarrollo teórico del método de Donnet y col. es aproximadamente el mismo que en el método de Dong y col. (107) respecto de las ecuaciones [56] y [57]. La diferencia está en las polarizabilidades.

La polarizabilidad total está formada por dos tipos de polarizabilidades; la polarizabilidad de deformación α_0 y la polarizabilidad de orientación α_μ definiendo aditivos de forma que:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_\mu \quad [66]$$

A su vez la polarizabilidad de deformación comprende dos términos, la polarizabilidad electrónica α_e y la polarizabilidad atómica α_a que como se había comentado anteriormente, ésta última es despreciable respecto a la polarizabilidad electrónica puesto que ambas dependen del volumen siendo mucho mayor el volumen electrónico que el atómico.

También es posible considerar que las dos polarizabilidades α_0 y α_μ coexistan en una molécula en proporción a sus volúmenes (energías), es decir, el volumen fijo relacionado con la polarizabilidad de deformación α_0 el cual es independiente de la temperatura y el volumen móvil relacionado con la polarización de orientación α_μ que sí varía con la temperatura, de forma que

$$\alpha_\mu = \mu^2/3k_B T \quad [67]$$

donde μ es el momento dipolar eléctrico, en la fase gas, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Las fuerzas de dispersión de London en función de la frecuencia electrónica puede expresarse como

$$U_L^D = -3/2 h[v_1 v_2 / (v_1 + v_2)] \alpha_{01} \alpha_{02} N_A / (4\pi\epsilon_0)^2 (1/r_{12})^6 \quad [68]$$

donde $\alpha_{0,i}$ son las polarizabilidades de deformación de las moléculas, v_i son sus frecuencias electrónicas, r_{12} es la distancia entre las moléculas, h la constante de Plank y ϵ_0 la permitividad en el vacío.

Puesto que en las fuerzas de London, ecuación [68], la frecuencia característica del adsorbato, v , está relacionada con α_0 , se tiene que:

$$v = 1/2\pi \sqrt{(e^2/\alpha_0 m_e)} \quad [69]$$

donde e es la carga elemental ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C) y m la masa ($9,109 \cdot 10^{-31}$ Kg) del electrón.

Para la obtención de una ecuación sencilla para las moléculas interaccionantes 1 y 2 que poseen sus frecuencias electrónicas características ν_1 y ν_2 se sustituye la media geométrica por la media armónica con lo que:

$$\nu_1\nu_2/(\nu_1+\nu_2) = \sqrt{(\nu_1\nu_2)}/2 \quad [70]$$

Esta aproximación introduce un error menor del 4% con lo cual la energía de interacción existente entre dos moléculas no idénticas puede expresarse como

$$U_A^D = -3/4 N_A/(4\pi\epsilon_0)^2 (1/r_{12})^6 (h\nu_1)^{1/2} \alpha_{01} (h\nu_2)^{1/2} \alpha_{02} \quad [71]$$

Si la distancia de interacción adsorbente adsorbato, r_{12} , puede considerarse constante (aproximadamente 0,3 nm) la ecuación [71] puede expresarse como:

$$U_A^D = k (h\nu_s)^{1/2} \alpha_{0s} (h\nu_L)^{1/2} \alpha_{0L} \quad [72]$$

donde

$$k = -3/4 N_A/(4\pi\epsilon_0)^2 (1/r_{s,L})^6 \quad [73]$$

donde los subíndices S y L se refieren al sólido y al líquido.

En el caso de la adsorción de muestras no polares (n-alcanos) donde sólo se intercambian interacciones dispersivas tipo London con la superficie ($-\Delta G_A^{SP}=0$), la ecuación [56] puede expresarse como:

$$RTLnV_N+C = U_A^D = k(h\nu_s)^{1/2}\alpha_{0s} (h\nu_L)^{1/2} \alpha_{0L} \quad [74]$$

Esta relación muestra que la variación de la interacción de London, $RTLnV_N+C$, existente entre el adsorbato y el adsorbente en función del parámetro $[(h\nu_L)^{1/2} \alpha_{0L}]$ ó $[(\alpha_{0L})^{3/4}]$ está relacionada con la componente dispersiva de London γ_s^D de una muestra no polar, donde la pendiente $[k(h\nu_s)^{1/2}\alpha_{0s}]$ es característica de la superficie del sólido y relacionado con la componente dispersiva, γ_s^L de dicha superficie.

En el caso de un adsorbente polar en donde $-\Delta G_A^{SP} \neq 0$

$$[-\Delta G_A]=[RTLnV_N+c]=[k(h\nu_s)^{1/2}\alpha_{0s}(h\nu_L)^{1/2}\alpha_{0L}]+[-\gamma G_A^{SP}] \quad [75]$$

A partir de esta ecuación pueden calcularse las interacciones específicas $[-\Delta G_A^{SP}]$ las cuales incluyen la polarizabilidad de orientación, $\alpha\mu$, (o momento dipolar, μ), el enlace de hidrógeno, enlace π , enlace covalente débil, etc. Esto permite realizar medidas cromatográficas a cualquier temperatura puesto que la polarizabilidad de deformación es independiente de la misma.

Las representaciones gráficas que se obtienen son, al igual que en los otros métodos, una línea recta o línea de referencia de los n-alcenos y un desplazamiento de los compuestos polares. Esto se muestra en la figura 23.

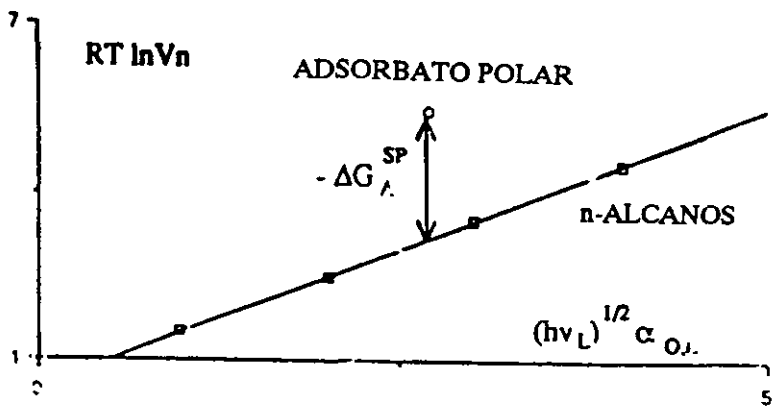


Figura 23.- Definición de I_p según el método de Donnet y col.

En la Tabla IX se dan los valores de las polarizabilidades de deformación de diferentes muestras. En dicha tabla se encuentra también el valor para el benceno aunque es un compuesto no polar con un momento dipolar cero o muy próximo a 0.

TABLA IX
Características de algunos vapores orgánicos polares.

VAPORES	$\alpha_0 \cdot 10^{40}$ (C m ² V ⁻¹)	μ (Debye)	h ν (eV)	I (eV)	(h ν) ^{1/2} $\alpha_0 \cdot 10^{49}$ (C ^{3/2} m ² V ^{-1/2})
Benceno	11,95	0	3,20	9,24	8,6
Cloroformo	10,57	1,013	3,40	11,42	7,8
Acetona	7,12	2,88	4,14	9,69	5,8
Acet. Etilo	10,79	1,78	3,36	10,11	7,9
Dietiléter	9,71	1,15	3,54	9,6	7,3
Tetrahidrofurano	8,77	1,63	3,73	9,42	6,8

I.4.6.4.- OTROS MÉTODOS PARA EL CALCULO DE LA COMPONENTE ESPECIFICA

Todos los métodos enumerados anteriormente tienen como fin la caracterización superficial a partir de cromatografía gas-sólido a dilución infinita mediante la inyección de adsorbatos polares. Hay que decir que existen otros métodos, que informan sobre el comportamiento de la superficie pero que no son tan utilizadas como los anteriores. Estos son:

1.- Método de Healy y col.

El método de Healy y col (117) utiliza las técnicas de espectroscopía infrarroja y microcalorimetría. Los adsorbatos son moléculas básicas como acetonitrilo, piridina, n-butilamina para poder identificar las zonas ácidas de la superficie. Con este método, lógicamente no se detecta las zonas básicas.

2.- Método de Michels y Dorsey.

Este método (118) consiste en la titulación a partir de la adsorción del compuesto betaina-piridina de la superficie ácida de la muestra mediante la determinación del espectro de reflectancia difusa.

3.- Método de Bourdeau y Cooper.

Bourdeau y Cooper (119) utilizan también la cromatografía gas-sólido. Pero este método calcula la isoterma de adsorción. A partir de ella se calcula la heterogeneidad superficial. Se utilizan diferentes adsorbatos como cloroformo (donor de protones), piridina (aceptor de protones) y diclorometano para interacciones dipolares. Sin embargo, no se tienen en cuenta las interacciones debidas a las fuerzas de dispersión de London en el fenómeno de la adsorción.

I.4.7.- ANALISIS DEL VIRIAL EN CROMATOGRAFIA GAS-SOLIDO.

INTRODUCCION

Una gran variedad de fenómenos físicos y químicos como por ejemplo catálisis dependen fundamentalmente de las interacciones existentes entre los adsorbatos y la superficie de sólidos adsorbentes. El estudio de las estructuras y áreas superficiales de dichos sólidos pueden realizarse a partir de los cambios observados en las distribuciones de las moléculas del adsorbato en función de la presión y temperatura.

La teoría de los coeficientes del virial (123,124) es una técnica sencilla que puede aplicarse a la adsorción sobre adsorbentes homogéneos no porosos. Si se asume una forma apropiada del potencial que describe la interacción gas-sólido, como por ejemplo, el potencial Lennard-Jones [m,n], es posible la determinación de la superficie específica del sólido, la separación internuclear superficie-átomo y la profundidad del pozo de potencial de interacción gas-sólido (125).

La aproximación del virial a recubrimiento cero es de gran interés debido a la no existencia de interacciones adsorbato-adsorbato y a la no necesidad de realizar ningún tipo de suposiciones respecto al área transversal o al empaquetamiento superficial para poder determinar la superficie específica del sólido (126).

En la adsorción física, el coeficiente del virial se expresa como el número de moles de gas adsorbido por gramo de adsorbente según:

$$n_{ad} = \sum_{i \geq 2} B_i (P/RT)^{i-1} \quad [76]$$

donde B_i es el coeficiente del virial i , P es la presión, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

La interacción de una molécula de gas con la superficie se representa por B_2 , mientras que B_3 involucra la interacción de dos moléculas de adsorbato con la superficie, B_4 involucra la interacción de tres moléculas, y así sucesivamente. El tratamiento del virial se realiza a bajo recubrimiento, es decir, en la zona donde la ley de Henry y las desviaciones de la ley de Henry predominan en la isoterma de adsorción. Si las isotermas de adsorción pueden calcularse en un intervalo amplio de temperaturas, entonces los coeficientes del virial se pueden relacionar para **representar las isotermas de adsorción. La complejidad del sistema gas-sólido para ser modelado** mediante el tratamiento del virial depende de la naturaleza del adsorbato y adsorbente. La complejidad se incrementa cuando se pasa de adsorbatos monoatómicos a diatómicos,

triatómicos o multiatómicos. De todas formas la mayor dificultad aparece cuando se pasa de superficies homogéneas a heterogéneas y todavía más complejo cuando se utilizan materiales porosos.

I.4.7.1.- TEORÍA DEL VIRIAL EN ADSORCIÓN

En la adsorción a bajo recubrimiento, donde se cumple la ley de Henry, la isoterma de adsorción se representa por:

$$n_s = B_2(P/RT) \quad [77]$$

donde n_s es el número de moles adsorbidos por gramo de adsorbente, p es la presión, R es la constante de los gases, T es la temperatura y B_2 es el segundo coeficiente del virial (125).

El segundo coeficiente del virial depende únicamente de la interacción de una molécula aislada de gas con la superficie y puede escribirse como:

$$B_2 = \int_v [\exp (-u_{1s}(r_1)/k_B T) - 1] dr_1 \quad [78]$$

donde u_{1s} es el potencial de interacción gas sólido, k_B es la constante de Boltzmann y dv es un elemento de volumen en la fase gas.

El conocimiento de la función u_{1s} y de los parámetros moleculares los cuales caracterizan la estructura sólida y la interacción gas sólido se utilizan para predecir los datos termodinámicos de la adsorción. Alternativamente, los modelos propuestos para la adsorción se utilizan para obtener parámetros moleculares gas-sólido a partir de los datos termodinámicos. Si se quieren extraer parámetros moleculares, se debe utilizar un modelo para representar la interacción gas-sólido. Stroud y col. (127) indicaron que la utilización del potencial Lennard-Jones Devonshire (LJD) es un modelo adecuado para predecir el comportamiento del adsorbato.

I.4.7.2.- ANALISIS ESTRUCTURAL A PARTIR DEL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL.

Si el adsorbente está formado por cavidades idénticas, el segundo coeficiente del virial puede expresarse como:

$$B_2 = N_s b_2 \quad [79]$$

donde N_c es el número de cavidades por gramo de sólido, y b_{2c} es el coeficiente del virial para una cavidad simple. La expresión que se utiliza para evaluar b_{2c} es análoga a la expresión de la ecuación [78] pero es más conveniente evaluarla de la misma forma que en la teoría Lennard-Jones y Devonshire (125). Mediante este procedimiento, el coeficiente del virial de la cavidad viene dado por:

$$b_{2c} = \exp (w(0)/kT) \int_0^a \exp [(-w(r)+w(0))/kT] 4\pi r^2 dr \quad [80]$$

donde a es el radio de la cavidad, r es la distancia de la molécula de gas desde el centro en la cavidad esférica, $w(0)$ es el potencial promedio en el centro de la cavidad y $w(r)$ es el promedio del potencial del adsorbato en una posición de distancia r del centro de la cavidad. Hay que decir, que el término -1 de la ecuación [78] puede despreciarse debido a que el término exponencial es mucho mayor que este valor (125).

En este procedimiento en el cual las cavidades se consideran esféricas las interacciones átomo-átomo pueden considerarse como una suma directa de las fuerzas que actúan entre los átomos de la cavidad e iones y no considerar las moléculas de adsorbato. Derah y Ruthven (128) mostraron que son razonables las suposiciones de potenciales esféricos. Es necesario, para la utilización de este potencial, poder expresar el segundo coeficiente del virial en términos de parámetros físicos significantes que caracterizan la estructura de un sólido y el comportamiento energético de las interacciones gas-sólido.

El potencial medio, utilizando el potencial Lennard-Jones [6, 12] para representar la interacción átomo de gas-átomo de cavidad viene dado por

$$w(r) = \epsilon_{1c} \int_0^\pi [(r^*/R)^{12} - 2(r^*/R)^6] [\sin \theta/2] d\theta \quad [81]$$

donde R ($R^2 = r^2 + a^2 - 2ar \cos \theta$) es la pared de separación átomo-cavidad (ó la distancia intermolecular), θ es el ángulo que fija la posición de los átomos relativa a una línea (de longitud a) desde el centro de la cavidad hasta el centro de la pared del átomo, r^* es la separación de equilibrio entre el centro del átomo y el centro de los átomos de la cavidad considerados de simetría esférica y ϵ_{1c} es la energía de la interacción gas-cavidad a la separación de equilibrio. Esquemáticamente puede verse en la figura 24

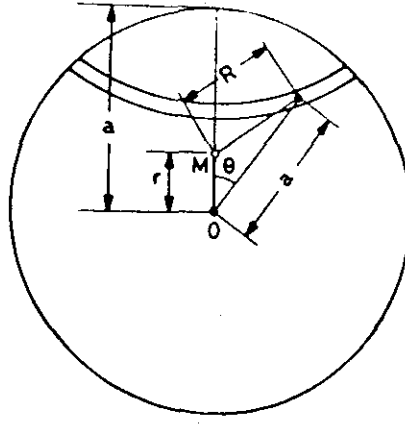


Figura 24.- Reperesentación del modelo geométrico para calcular el potencial de celda, en la teoría LJD donde O es el centro de la celda, M es la molécula situada a la distancia r de O, cuya energía potencial se pretende calcular.

Como en el caso de las cavidades en líquidos (123,129) la ecuación [81] se puede utilizar para obtener los valores de $\omega(0)$ y $\omega(r)-\omega(0)$ expresándose como:

$$\omega(0) = \epsilon_{1s} [(v^*)^{-1} - 2(v^*)^2] \quad [82]$$

$$\omega(r) = \omega(0) = \epsilon_{1s} [(v^*)^{-4} L(y) - 2(v^*)^{-2} M(y)] \quad [83]$$

donde

$$v^* = (a/r^*)^3 \quad [84]$$

$$y = (r/a)^2 \quad [85]$$

$$L(y) = (1+12y-25,2y^2+12y^3+y^4) (1-y)^{-10} - 1 \quad [86]$$

$$M(y) = (1+y) (1-y)^4 - 1 \quad [87]$$

Por lo tanto, el potencial de interacción a la separación de equilibrio, $\omega(r^*)$, se expresa como:

$$\begin{aligned} \omega(r^*) = \epsilon_{1s} \{ & (1/20) v^{*-11/3} [(1-v^{*-1/3}) - (1+v^{*-1/3})^{-10}] \\ & - (1/4) v^{*-5/3} [(1-v^{*-1/3})^4 - (1+v^{*-1/3})^4] \} \end{aligned} \quad [88]$$

El volumen reducido, v^* , y la separación reducida, y , suministran una forma conveniente para la integración de la ecuación [80]. Introduciendo el cambio de variable dr por dy cambian los límites de integración de $(0 - a)$ por $(0 - 1)$.

Sustituyendo la ecuación [82] y [83] en la ecuación [80] y posteriormente sustituyendo en la ecuación [79] se obtiene el segundo coeficiente del virial para la interacción gas sólido, resultando (123):

$$B_{2s} = c g(T, v^*, \epsilon_{1s}/k) \quad [89]$$

donde

$$c = 2 \pi a^3/N_s \quad [90]$$

y

$$g(T, v^*, \epsilon_{1s}/k) = \exp \{ - (\epsilon_{1s}/kT) [v^{*-4} - 2v^{*-2}] \} \int_0^1 \exp \{ - (\epsilon_{1s}/kT) [v^{*-4} L(y) - 2v^{*-2} M(y)] \} y^{1/2} dy \quad [91]$$

Las ecuaciones [89], [90] y [91] permiten expresar la isoterma de la ley de Henry, ecuación [77], en términos de cuatro parámetros básicos: a , N_s , r^* y ϵ_{1s}/k .

La evaluación de la ecuación [91] se lleva a cabo mediante integración numérica donde se especifican los parámetros v^* y E^* (donde $E^* = \epsilon_{1s}/k$). Si es posible la determinación de una única selección de valores para los parámetros, v^* y un valor calculado r^* basado en los radios atómicos, será posible determinar los radios de las cavidades, a , mediante la ecuación [84] y posteriormente el valor de N_s y de la constante c (123,125).

La integral de la ecuación [91] está basada en el modelo LJD. En dicha integral, la molécula de adsorbato se mueve libremente dentro de una cavidad esférica de forma fija del adsorbente. El campo de potencial creado por el adsorbente depende únicamente de la distancia r (y en variables reducidas), entre el centro de la molécula y el centro de la cavidad (130).

El proceso seguido para la determinación de los parámetros a , N_s y E^* es el siguiente. Mediante la elección de un valor de v^* se obtiene un único valor para E^* utilizando las ecuaciones [89], [90], [91]. Puesto que c es una constante que se relaciona únicamente con los parámetros estructurales a y N_s , no variará con la temperatura. Por lo tanto, los valores óptimos de v^* y E^* serían aquellos en los cuales B_{2s} es igual a la constante c , que no varía con el cambio de temperatura. De hecho, el ajuste no es perfecto utilizándose un valor promedio de c . El criterio de mejor ajuste para los valores v^* - E^* seleccionados es el de mínima desviación estándar de $\log(c)$. Se utiliza el valor de la desviación estándar de $\log(c)$ en lugar del valor de c para que únicamente la dispersión y no la magnitud de los momentos afecten a la desviación estándar del valor.

Los valores de B_{2s} se determinan directamente a partir de los datos de adsorción pero se exponen menos frecuentemente en los trabajos que las constantes de Henry, aunque están convenientemente relacionados con el o los potenciales de interacción gas-sólido.

Por lo tanto, los valores experimentales de B_{2s} se dividen por los valores obtenidos de la integral y para unos v^* y E^* asociados a cada temperatura, mediante un procedimiento iterativo

en el cual el valor de E^* se modifica hasta hallar el valor mínimo de la desviación estándar de $\log(c)$, se utiliza para encontrar el mejor ajuste de E^* para un rango de valores de v^* .

No es posible utilizar el mismo criterio de minimización de la desviación estándar del $\log(c)$ para obtener una única solución de parejas de valores v^* y E^* . Para cualquier v^* se encuentra un valor E^* que proporciona el mejor ajuste de los datos incluso si los valores de v^* y E^* no son razonables físicamente. En general, si v^* se hace pequeño, el mejor ajuste para E^* se hace también más pequeño. Afortunadamente, existe otro criterio que coloca una restricción sobre los valores aceptables de v^* y E^* . La energía de interacción $\omega(r^*)/k$ en la separación de equilibrio entre el adsorbato y la pared de la cavidad se calcula a partir de la ecuación [88] o a partir de la expresión utilizada por Derrah y Ruthven (128):

$$|\omega(r^*)/k| = (d(\ln B_2) / d(1/T)) \quad [92]$$

obtenida a partir de la determinación del calor isostérico según:

$$q_{st}^0 = RT - \omega(r^*) \quad [93]$$

Como el calor isostérico en el límite de bajo recubrimiento, o lo que es lo mismo, a dilución infinita puede expresarse como (125):

$$q_{st}^0 = RT + R(d(\ln B_2) / d(1/T)) \quad [94]$$

combinando las ecuaciones [93] y [94] se obtiene la ecuación [92].

Puesto que la ecuación [92] utiliza, para el cálculo de $\omega(r^*)/k$, directamente de los valores experimentales, proporciona una restricción a los valores que se obtienen de v^* y E^* .

Se pueden utilizar otros procedimientos de ajuste para el cálculo de los parámetros $\langle c \rangle$, v^* y E^* . Para ello se combinan todo el conjunto de variables de los datos B_2 para un adsorbente dado. A partir de esta combinación se utiliza el procedimiento expuesto anteriormente encontrando el valor promedio de $\langle c \rangle$ que sea el menos dependiente con la variación del adsorbato y temperatura. Sin embargo, este procedimiento no proporciona una mayor información a cerca del sistema individual adsorbente-adsorbato. Otra aproximación posible sería mediante la utilización de las ecuaciones [88] y [92] para obtener los valores de E^* y v^* y entonces llevar a cabo un procedimiento de ajuste, como el escrito anteriormente, pero ahora se procede únicamente a la variación de los valores de v^* hasta que la desviación estándar de

$\log c$ será mínima (130).

El cálculo de la superficie específica, A (m^2/g) y el volumen de poros, V_p (cm^3/g) de la cavidad se calcula a partir de las ecuaciones:

$$A = 4\pi (a-r_s)^2 N_s \quad [95]$$

$$V_p = 4/3 \pi (a-r_s)^3 N_s \quad [96]$$

donde r_s es el radio del átomo del sólido adsorbente, a es el radio de las cavidades esféricas efectivas y N_s es el número de cavidades por gramo (131).

Una estimación del volumen de la molécula de adsorbato, $V_{\text{molécula}}$, puede realizarse a partir de la ecuación:

$$V_{\text{molécula}} = (CW) / DN_s \quad [97]$$

donde W es el peso molecular del adsorbato, D es la densidad del líquido, N_s es el número de Avogadro y c es un factor de corrección del espacio vacío. El radio de esferas rígidas de una molécula de adsorbato, r_p , se calcula a partir de la ecuación:

$$r_p = (3/4\pi) (V_{\text{molécula}})^{1/3} \quad [98]$$

Mediante la comparación de resultados teóricos y experimentales de r_s se obtiene el factor de corrección c de la ecuación [95]. Este valor se utiliza para el cálculo del volumen de la molécula, $V_{\text{molécula}}$, y r_p para el adsorbato. Asumiendo que los radios son aditivos, la separación por esferas rígidas, r_p , se calcula como:

$$r_p = r_s + r_s \quad [99]$$

donde es necesario conocer r_s . La separación de equilibrio r^* se calcula a partir de r_p , basándose en el potencial Lennard-Jones [6,12] donde

$$r^* = 2^{1/6} r_p \quad [100]$$

Cuando se calculan los parámetros N_s y a , se observa que siempre hay una variación estructural en dichos parámetros dependiendo de los adsorbatos que se utilicen (125,132).

I.5.- ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES DE ACUERDO CON MODELOS FRACTALES.

La ciencia normalmente avanza introduciendo nuevas ideas que ayudan a simplificar y entender problemas complejos. En este sentido la ciencia de materiales no es ninguna excepción. Así conceptos tales como nucleación, crecimientos de cristales y descomposición espinoidal, por ejemplo, han ayudado, hoy en día, al conocimiento de la estructura de los materiales. Muy recientemente el concepto de geometría fractal ha surgido como una idea esencial para el entendimiento de los procesos cinéticos de crecimiento de materiales desordenados.

La geometría fractal es un concepto natural usado para describir objetos desordenados que pueden ser tan dispares como polímeros ramificados y la superficie terrestre. Los materiales desordenados no presentan simetría translacional o rotacional por lo que la clasificación cristalográfica convencional no es válida. Sin embargo estos materiales con frecuencia presentan "simetría dilatacional" que significa que dichos materiales parecen geoméricamente similares cualquiera que sea la escala o magnificación en microscopios por la cual sean observados. Estos materiales que presentan "simetría dilatacional" se les denomina materiales autosemejantes o fractales. De forma sorprendente la mayoría de los procesos cinéticos de crecimiento producen objetos con propiedades fractales autosemejantes, de ahí que el origen de la simetría dilatacional se encuentra en los desordenados procesos cinéticos de crecimiento presentes en la formación de estos materiales.

Los modelos fractales no solo sirven para clasificar estructuras de materiales, sino también para identificar los factores esenciales que determinan la estructura. Para ilustrar esta idea puede considerarse la obtención de vidrios por el método sol-gel, donde se utiliza, por ejemplo, TEOS disuelto en alcohol que, tras la adición de agua, polimeriza. La polimerización inicialmente transcurre por un proceso de crecimiento químico que puede dar origen a diferentes estructuras, de las cuales (más sencillas) están representadas en la figura 25. Estas estructuras pueden ser desde polímeros muy ramificados a partículas compactas coloidales. En las etapas finales de crecimiento la gelificación puede transcurrir por la continua ramificación química o por la agregación física de las partículas coloidales primarias. El material sólido final se obtiene por secado y sinterización. Así materiales que se obtengan por los diferentes caminos representados en la figura 25 pueden tener propiedades totalmente diferentes aunque sean químicamente idénticos.



Figura 25.- Diagrama esquemático que ilustra las estructuras y el proceso de crecimiento de vidrios obtenidos a partir de la hidrólisis, policondensación y posterior tratamiento térmico del TEOS.

La teoría fractal, junto con diferentes modelos fractales, ayuda a diferenciar distintas estructuras dentro de los procesos de crecimiento físicos y químicos que tienen lugar en las fases precursoras. Los diferentes modelos fractales pueden, hoy en día, ser generados gracias a los ordenadores (computadoras) en base a ciertas reglas sencillas.

Para el caso de la sílice, existen tres modelos diferentes de crecimiento: (a) agregados limitados por la difusión, (b) agregados en fase gas, y (c) crecimiento limitado por la reacción. Estos modelos permiten entender y controlar los procesos de crecimiento desordenado que pueden modificar la estructura y propiedades de los materiales de sílice (133,134).

Estos procesos de crecimiento cinético pueden ser caracterizados de forma sencilla por un sólo parámetro, D , denominado dimensión fractal. Esta dimensión fractal se define como el exponente que relaciona la masa, M , de un objeto con su tamaño, R ,

$$M \propto R^D \quad [101]$$

El crecimiento de partículas primarias o polímeros ramificados a partir de la hidrólisis de alcóxidos metálicos puede producir fractales en masa, pero también fractales en superficie. Ambos tipos de fractales comparten un rasgo común y esencial a los objetos fractales: son **autosemejantes**. Como se había comentado anteriormente, la **autosemejanza o simetría dilatacional** implica que un objeto parezca similar para cualquier tipo de escala de magnificación, es decir, que los rasgos geométricos de un objeto fractal no cambian con la resolución.

Para un material fractal en superficie, la ecuación toma la forma:

$$S \propto R^{D_s} \quad [102]$$

donde S es el área superficial y D_s es la dimensión fractal de superficie.

A escala molecular la superficie de la mayoría de los materiales es fractal. Para dicha escala los defectos y las irregularidades geométricas de la superficie son característicamente autosemejantes cuando se varía la resolución.

La dimensión fractal de superficie, D_s , proporciona información sobre la rugosidad de la superficie o de la superficie específica y por lo tanto de la reactividad potencial del material en el medio en el cual es utilizado.

De las medidas fractales (dimensiones fractales) dependen propiedades físicas, tales como la facilidad de compactación o disolución de materiales, y propiedades químicas tales como reactividad y calores de adsorción.

Uno de los trabajos científicos iniciales y más importantes dentro de la teoría fractal es el de Mandelbrot (135). De acuerdo con este trabajo Avnir y col. (136-138) desarrollaron la teoría fractal para superficies heterogéneas, calculando además dimensiones fractales de superficie de multitud de materiales (139-141). Avnir y col. (138) demostraron que la dimensión fractal de superficie, D_s , es un valor no entero comprendido entre 2 y 3, es decir: $2 \leq D_s < 3$. Así, materiales con valores bajos de D_s ($D_s = 2,0$) son representativos de una superficie regular y lisa; materiales con valores intermedios de D_s representan superficies bastante irregulares; mientras que materiales con valores de D_s próximos a 3 indican una extrema irregularidad superficial.

Al contrario de lo que cabría esperarse o suponerse, la mayoría de los materiales son fractales, siendo los materiales no fractales la excepción que confirma la regla.

Existen dos tipos de técnicas fundamentales para determinar las dimensiones fractales de superficie de materiales, estas son (a) técnicas de scattering (difusión) de un haz incidente (luz, rayos x, neutrones) en el material, y (b) técnicas de adsorción de gases y líquidos en sólidos. Dado que es la técnica de adsorción la utilizada en esta Tesis Doctoral, será la que se comente más a continuación.

En la Tabla X se recogen las ecuaciones desarrolladas para la determinación de las dimensiones fractales de superficie según Avnir y col. (desarrolladas a partir de la ecuación [102])

TABLA X

Ecuaciones para cálculo de dimensiones fractales. Superficiales.

Ecuación	Expresión
[103]	$n \propto r^{-D}$
[104]	$n \propto \sigma^{-D/2}$
[105]	$A \propto \sigma^{(2-D)/2}$
[106]	$n \propto R_g^{-D}$
[107]	$n \propto n^{D+1}$
[108]	$V_m \propto \sigma^{-D/2}$
[109]	$A \propto R^{D-3}$
[110]	$n \propto R^{D-3}$
[111]	$\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma_0 (R_{max}/R_{min})^2$

En estas ecuaciones, n es el recubrimiento en la monocapa (por ejemplo, moles de adsorbato por gramo de adsorbente); σ es el área efectiva transversal del adsorbato; A es el área superficial aparente ($m^2.g^{-1}$); R_g es el radio de giro; v es el volumen molar; V_m es el volumen de la monocapa expresado en condiciones normales (STP) de acuerdo con la ecuación de BET; R , R_{max} y R_{min} son los valores del radio de partícula. σ_0 es el área transversal del adsorbato utilizado en las ecuaciones [109] y [110].

Por otro lado Pfeifer y Cole (142) han demostrado que el análisis fractal de la adsorción de un gas sobre una superficie sólida conduce a la obtención de la ecuación de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) de adsorción:

$$n \propto [1/L_n(P_0/P)]^{1/m} \quad [112]$$

donde $m=3$. Esta ecuación se le denomina ecuación no clásica FHH, ya que para la clásica $m=3$.

En la figura 26 se muestran tres casos de adsorción de un gas sobre una superficie sólida para distintas cantidades recubiertas. En el primer caso la interfase sólido-gas es realmente una

réplica de la superficie del sólido, es decir las moléculas del gas mantienen la geometría fractal de la superficie. En el segundo caso la formación de la multicapa minimiza la energía potencial de van der Waals de la película adsorbida. En el último caso la multicapa minimiza la tensión superficial de la película adsorbida.

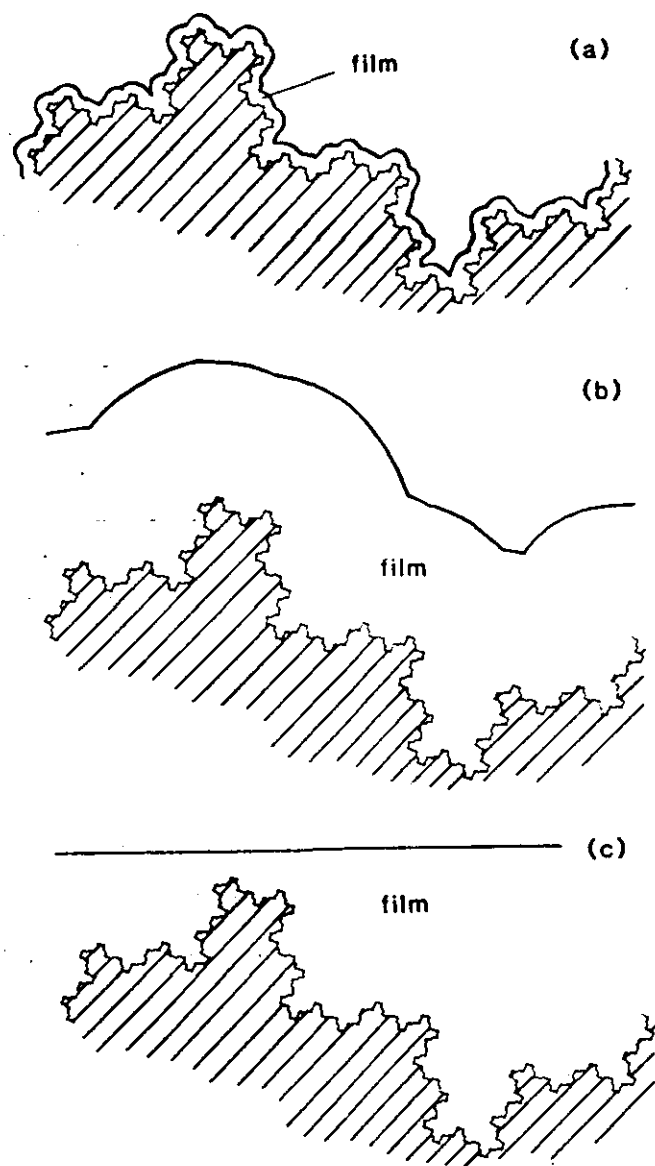


Figura 26.- Adsorción de un gas sobre una superficie sólida. A) Monocapa sobre una superficie fractal donde la interfase es esencialmente la réplica de la superficie. B) Multicapa que minimiza la energía potencial de van der Waals de la lámina, C) Multicapa que minimiza la energía de tensión superficial de la lámina.

Según la teoría fractal de la adsorción, las isothermas de adsorción de gases sobre superficies sólidas están caracterizadas por dos regímenes: (a) el régimen FHH donde predominan las fuerzas potenciales de la superficie del sólido; (b) el régimen de condensación capilar (CC) donde la fuerza dominante es la tensión superficial de la película adsorbida. El exponente de la ecuación [112] en el régimen FHH es $m=3/(3-D_s)$, mientras que en el régimen CC $m=1/(3-D_s)$. Para una superficie lisa, no fractal, $D_s=2$ y por lo tanto $m=3$, obteniéndose la ecuación clásica FHH.

Por lo tanto a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno es posible determinar la dimensión fractal de la superficie de cualquier tipo de sólido si se sabe si dicho sólido es poroso o no (143).

II.- EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

Como se vió en el primer capítulo, el procesado y obtención de materiales vítreos mediante el método sol-gel tiene un gran número de ventajas respecto al procesado mediante las técnicas convencionales de fusión.

Pero, probablemente, la mayor ventaja sea la incorporación en una matriz de sílice de concentraciones de zirconio de forma que las composiciones resultantes puedan estar comprendidas entre un 0% de zirconio y un 100% del mismo, mientras que en el proceso de fusión debido a las grandes temperaturas necesarias para poder fundir el zirconio, así como impurezas presentes en las materias primas, hace que el proceso sea prácticamente inviable.

Además, dicha incorporación proporciona unos vidrios de unas propiedades mejoradas debido a las características de este compuesto como puede ser una menor atacabilidad química por parte de compuestos básicos, obtención de nuevos materiales cerámicos con una gran resistencia a las altas temperaturas así como aplicaciones eléctricas, manufactura de abrasivos, etc.

Este avance es debido a que en el proceso sol-gel los compuestos de partida o materias primas son compuestos líquidos que son totalmente miscibles entre si lo que proporciona una gran homogeneidad en el producto inicial y generalmente en el producto final.

II.1.- MATERIAS PRIMAS.

Como se ha comentado anteriormente, todas las materias primas de partida son compuestos líquidos. Dichos compuestos fueron los siguientes para la obtención de vidrios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (0-100%):

- 1.- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Merck para análisis).
- 2.- Tetrapropilortozirconato (TPOZ) (Fluka para análisis).
- 3.- Etanol (EtOH) (Merck para análisis).
- 4.- n-Propanol (n-PrOH) (Merck para análisis).

Las características de dichas materias primas fueron las siguientes:

TABLA XI

	TEOS	TPOZ	EtOH	n-PrOH
Riqueza %	> 98	~ 70% PrOH	99,8	99,7
Densidad	0,933	1,058	0,79	0,804
P. Molec.	208,33	327,58	46,07	60,10

La riqueza de todos estos compuestos fue la más alta encontrada en el mercado. La baja riqueza que aparece en el TPOZ es consecuencia de la facilidad de hidrólisis de dicho compuesto no pudiéndose obtener con un grado de riqueza tal como por ejemplo en el TEOS, debiendo ir disuelto en una cierta cantidad de propanol. La facilidad de hidrólisis es tan grande que incluso se produce con la humedad ambiental.

Las purezas tanto del etanol como n-propanol fueron elegidas en este mismo sentido puesto que una riqueza menor del 98% tiene suficiente cantidad de agua en disolución que produce la hidrólisis del TPOZ, no siendo deseable si se quiere estudiar el proceso de hidrólisis del mismo.

II.2.- PROCESO DE ADICION E HIDRÓLISIS.

El proceso de hidrólisis seguido para cada uno de los geles de diferente relación molar $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$ así como alcohol/alcóxido y agua/alcóxido fue el mismo para todos.

Las relaciones molares utilizadas en cada caso fueron las siguientes:

- 1.- Gel 100% SiO_2 : (Denominado GSIO2)
 $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS} = 20:1$ $\text{EtOH}:\text{TEOS} = 4:1$
- 2.- Gel 84% SiO_2 -16% ZrO_2 (Denominado G8416)
 $\text{TEOS}:\text{TPOZ} = 5,25:1$ $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS} = 4:1$ $\text{EtOH}:\text{TEOS} = 4:1$ $\text{nPrOH}:\text{TPOZ} = 4:1$
- 3.- Gel 50% SiO_2 -50% ZrO_2 (Denominado G5050)
Igual que el 2. excepto que $\text{TEOS}:\text{TPOZ} = 1:1$
- 4.- Gel 25% SiO_2 -75% ZrO_2 (Denominado G2575)
Igual que 2 excepto que $\text{TEOS}:\text{TPOZ} = 1:4$
- 5.- Gel 100% ZrO_2 (Denominado GZRO2)
 $\text{H}_2\text{O}:\text{TPOZ} = 1:1$ $\text{nPrOH}:\text{TPOZ} = 4$

Dado que una de las variables que influye en gran medida en el proceso sol-gel es el volumen total de la disolución final, éste fue siempre de 200 cm^3 . Así volumen de cada uno de los componentes fue calculado según las expresiones siguientes:

$$V_T = (V_{\text{TEOS}} + V_{\text{TPOZ}} + V_{\text{EtOH}} + V_{\text{nPrOH}} + V_{\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}} + V_{\text{H}_2\text{O}:\text{TPOZ}})$$

Sabiendo las relaciones molares utilizadas para cada composición y como el volumen puede expresarse como por ejemplo:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{MH}_2\text{O}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{H}_2\text{O}}$$

donde P_M es el peso molecular del compuesto, ρ es la densidad y n es el número de moles. La expresión anterior puede ponerse de la siguiente forma:

$$V_T = [P_{MTEOS}/\rho_{TEOS} * n_{TEOS} + P_{MTPOZ}/\rho_{TPOZ} * n_{TPOZ} + P_{MEtOH}/\rho_{EtOH} * n_{EtOH} + P_{MnPrOH}/\rho_{n-PrOH} * n_{n-PrOH} + P_{MH2O:TEOS}/\rho_{H2O} * n_{H2O} + P_{MH2O:TPOZ}/\rho_{H2O} * n_{H2O}]$$

y sacando factor común por ejemplo el número de moles de TEOS y TPOZ tenemos que:

$$V_T = n_{TEOS} [P_{MTEOS}/\rho_{TEOS} + P_{MEtOH}/\rho_{EtOH} * n_{EtOH}/n_{TEOS} + P_{MH2O:TEOS}/\rho_{H2O} * n_{H2O}/n_{TEOS}] + n_{TPOZ} [P_{MTPOZ}/\rho_{TPOZ} + P_{MnPrOH}/\rho_{n-PrOH} * n_{n-PrOH}/n_{TPOZ} + P_{MH2O:TPOZ}/\rho_{H2O} * n_{H2O:TPOZ}/n_{TPOZ}]$$

de donde todo lo incluido entre paréntesis es conocido al igual que V_T . Denominando al primer paréntesis C_{TEOS} y al segundo C_{TPOZ} tendremos:

$$V_T = n_{TEOS} C_{TEOS} + n_{TPOZ} C_{TPOZ}$$

y dividiendo por n_{TEOS} se tiene que

$$V_T = n_{TEOS} (C_{TEOS} + n_{TPOZ}/n_{TEOS} C_{TPOZ})$$

y como la relación molar $n_{TPOZ} : n_{TEOS}$ es conocida puede calcularse el número de moles de TEOS necesarios para una composición determinada y a partir de ahí su volumen correspondientes. Una vez conocido el número de moles de TEOS es fácil el cálculo de los diferentes volúmenes correspondientes a cada una de las materias primas mediante el proceso inverso.

La hidrólisis de las soluciones se llevó a cabo de la siguiente forma:

En un vaso de precipitado se adicionan los volúmenes totales correspondientes al TEOS y TPOZ, así como la mitad de los volúmenes correspondientes a los alcoholes. Este vaso de precipitado se encuentra sumergido en un baño termostático a 25°C bajo agitación magnética vigorosa.

La mitad restante de los alcoholes así como el agua total necesaria para la hidrólisis de los productos se mezclan y se introducen en una bureta. No es posible la adición directa de agua a la solución puesto que el TEOS no es miscible como ella. Como el agua si es miscible con los

alcoholes al final se obtiene una solución homogénea.

El volumen introducido en la bureta se va añadiendo gota a gota a la disolución hasta completar la adición. Dicha adición dura aproximadamente 2 horas. Cada cierto intervalo de volumen añadido se registra el espectro infrarrojo de la disolución para proceder al análisis del proceso de hidrólisis de cada uno de los componentes respecto a la hidrólisis, es decir, TEOS y TPOZ.

El proceso, como se comentó anteriormente, siempre se encuentra a temperatura constante y bajo agitación vigorosa.

Una vez adicionada toda la disolución de la bureta, (el proceso de adición finaliza) se deja la solución resultante en el vaso de precipitado hasta que se produce la gelificación de la muestra. Desde el transcurso del fin de la adición hasta la gelificación se siguen realizando espectros infrarrojos para continuar estudiando la reacción ya que el TEOS es más difícil de hidrolizar y en consecuencia puede que incluso habiendo adicionado totalmente el volumen de la bureta no esté totalmente hidrolizado, sino que dicha hidrólisis se produzca posteriormente.

II.3.- PROCESO DE SECADO.

Una vez obtenido el gel, este se introduce en una estufa a 50°C durante aproximadamente 2 semanas para que se produzca el envejecimiento del mismo y la evaporación de todos los alcoholes utilizados como disolventes así como los generados en el proceso de hidrólisis.

Todos los geles obtenidos al finalizar el proceso de secado están formados por trozos de entre aproximadamente 0,5 y 1 cm de lado, excepto en el caso del gel de ZrO_2 que es totalmente pulverulento.

En ningún caso se utilizó un catalizador ácido (ClH) ni básico (NH_4OH). Por lo tanto las reacciones transcurrieron a los pH proporcionados por las mezclas respectivas.

II.4.- TRATAMIENTO TERMICO.

Las muestras obtenidas anteriormente se muelen en un mortero de ágata y se tamizan hasta un diámetro de tamiz de 37 μm . Esta es la fracción que se utilizará para el tratamiento térmico y posterior análisis, debido a que una fracción mayor en tamaño retiene todavía gran cantidad de alcoholes, de forma que al realizar el tratamiento térmico se produce la pirólisis de los mismos introduciendo carbón en la muestra.

La fracción menor de 37 μm se coloca en una navetilla de alumina sinterizada para evitar reacciones con la muestra y se procede al tratamiento térmico. Este se realiza en un horno

tubular de forma que la temperatura a la que se somete la muestra a una velocidad de calentamiento de 100°C/día desde 100°C hasta 1000°C. Cada intervalo de 100° se calcula la pérdida en peso ocurrida en la misma así como el análisis mediante infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido, y algunas de ellas, como veremos a continuación, a diferentes técnicas experimentales.

II.5.- ADSORCION DE VAPORES ORGANICOS A DILUCION INFINITA.

Las muestras para el estudio superficial son las siguientes:

- 1.- Vidrios de SiO_2 tratadas térmicamente a 700, 800, 900 y 1000°C.
- 2.- Vidrios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ de composición 84/16 tratadas térmicamente a 700, 800, 900 y 1000°C.
- 3.- Vidrios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ de composición 50/50 tratadas térmicamente a 700, 800, 900 y 1000°C.
- 4.- Vidrios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ de composición 25/75 tratadas térmicamente a 700, 800, 900 y 1000°C.
- 5.- Vidrios de ZrO_2 tratados térmicamente a 300, 500, 900 y 1000°C.

Esta elección se realiza de acuerdo con los difractogramas de Rayos X obtenidos en función de la cristalinidad de la muestra. Así, los vidrios de sílice no muestran picos cristalinos al igual que los de composición 84/16. La relación 50/50 es amorfa hasta los 800 °C comenzando a cristalizar fase zircona tetragonal a partir de los 900 °C. El vidrio de composición 25/75 es amorfo a la temperatura de 700 °C, mientras que a partir de los 800°C se empieza a observar la presencia de zircona tetragonal que se acentúa a 1000°C.

Por su parte, los polvos de zirconio obtenidos por la hidrólisis del TPOZ no presentan ninguna cristalinidad a 300°C comenzando a aparecer una fase cristalina de zircona tetragonal a 500°C. Las temperaturas de 900 y 1000°C se eligieron debido a que a 900° la muestra presenta una estructura cristalina de tipo tetragonal con cierta presencia de zircona monoclinica, mientras que a 1000°C el resultado es al contrario, es decir, mayor presencia de zircona monoclinica que tetragonal.

Puesto que el vidrio de sílice no presenta ningún tipo de estructura cristalina hasta los 1000°C, las características de la muestra vendrán en función además del contenido en zirconio de la estructura que presente el mismo en función del tratamiento térmico.

III.- TECNICAS EXPERIMENTALES

III.1.- CROMATOGRAFIA A DILUCION INFINITA.

Las muestras obtenidas poseen un diámetro medio de aproximadamente 11 μm . Para la realización de las medidas de adsorción dichas muestras deben tener un diámetro comprendido entre 200 y 300 μm . Para ello se procede a la compactación de las mismas mediante el prensado. Este se lleva a cabo en un troquel cilíndrico sometiendo a la muestra a una presión de 8 Tm/cm^2 . Las pastillas así obtenidas de aproximadamente 1 mm de altura se rompieron en trozos que fueron tamizados recogiendo la fracción comprendida entre 200 y 300 μm .

Las partículas de diámetro entre 200 y 300 μm se introducen en una columna de teflón de aproximadamente 50 cm de longitud y 3 mm de diámetro interno. La cantidad de adsorbente utilizada fue siempre superior a 1 gramo.

Antes de realizar la adsorción las muestras fueron desgasificadas en una corriente de helio a 130°C entre 12 y 15 horas a fin de eliminar al máximo la presencia de compuestos adsorbidos sobre la superficie como por ejemplo CO_2 , H_2O , etc..

Una vez realizada la desgasificación se procede al ajuste del flujo de gas portador, entre 1 y 10 ml/min para el n-pentano y compuestos polares ácidos, y 50 ml/min para el n-octano y los compuestos orgánicos polares básicos y anfóteros. El mayor flujo se corresponde con el compuesto de mayor tiempo de retención.

A continuación se conecta la columna al detector de ionización de llama (FID) y se mantiene durante un mínimo de 30 minutos a la temperatura a la que se va a realizar la medida de adsorción para que el sistema se estabilice.

Los compuestos orgánicos utilizados en el cálculo de los diferentes parámetros termodinámicos fueron los siguientes:

- 1.- Compuestos orgánicos no polares: n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano, utilizados para el cálculo de la entalpía, entropía, energía libre de Gibbs así como la componente dispersiva de London.
- 2.- Compuestos orgánicos polares, que a su vez pueden ser:
 - 2.1.- Ácidos --> Benceno y cloroformo.
 - 2.2.- Básicos --> Dietileter y Tetrahidrofurano.
 - 2.3.- Anfóteros --> Acetona y acetato de etilo.

Estos compuestos orgánicos se utilizan para el cálculo de la componente de interacción específica de la muestra. De esta forma es posible conocer las características ácida y básica de la superficie.

Las cantidades inyectadas de adsorbato fueron muy pequeñas de forma que el detector

se comporte linealmente. Para este propósito, las cantidades inyectadas estaban comprendidas entre 0,02 μ l de vapor para el pentano y un máximo de 0,5 μ l de vapor para el acetato de etilo y n-octano. De esta forma se obtienen los picos cromatográficos con forma gaussiana, lo que corresponde a un proceso de adsorción a dilución infinita.

El equipo utilizado fue un cromatógrafo PERKIN-ELMER modelo $\Sigma 2$, equipado con dos detectores de ionización de llama, de los cuales uno hace de referencia. Los datos obtenidos se almacenan en una estación de datos de PE-NELSON para el cálculo de los tiempos de retención de cada uno de los vapores orgánicos.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

- Temperatura de trabajo: 120-150°C en incrementos de 10°C.
- Temperatura inyector: 200°C.
- Temperatura detector: 150°C.
- Presión entrada: 1,1 atm.
- Presión salida: 1 atm.
- Estabilidad de la Tª: $\pm 0,5^\circ\text{C}$

Las temperaturas de trabajo estaban comprendidas entre 120 y 150°C como se expone anteriormente. La elección de estas temperaturas está justificada por el hecho de que algunos de los compuestos polares interaccionan fuertemente con la superficie de forma que los tiempos de retención obtenidos fueron de incluso 4 y 5 horas para el máximo del pico y de 14-18 horas para la desorción total.

Todos los tiempos de retención de los compuestos polares se obtuvieron a la mayor temperatura de trabajo, es decir, 150°C, mientras que el intervalo de temperatura entre 120 y 150°C se utilizó para el cálculo de los tiempos de retención de los n-alcanos y así calcular los diferentes parámetros termodinámicos y la componente dispersiva de la energía libre superficial.

El cálculo de volumen de retención se realizó mediante la expresión: $V_R = \text{Flujo} \times t_r$, sin tener en cuenta el factor de compresibilidad de James-Martin puesto que las presiones de entrada y salida eran aproximadamente iguales de forma que dicho factor era aproximadamente 0,998. No se modificó el flujo sustancialmente al aumentar la temperatura.

Por otra parte, se hicieron medidas de volúmenes de retención de la muestra en función del flujo de gas portador que transcurre a través de la columna de forma que se seleccionó un flujo determinado correspondiente al intervalo donde el volumen de retención no cambia con la variación del mismo.

III.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja es una herramienta muy útil en el análisis tanto del proceso de hidrólisis como en el posterior tratamiento térmico. Esto es debido a que la mayor parte de los compuestos absorben en esta zona del espectro y en particular los compuestos orgánicos utilizados en la preparación de los vidrios. Los compuestos inorgánicos tienen el inconveniente de no ser tan claros proporcionando un espectro infrarrojo con anchas bandas difíciles de interpretar.

Las materias primas utilizadas en esta Tesis Doctoral fueron compuestos orgánicos. Por una parte los compuestos principales, es decir, TEOS y TPOZ, compuestos metalorgánicos y por otra los alcoholes, lo que quiere decir que todos ellos proporcionan espectros infrarrojos bastante claros pero a su vez bastante complejos de interpretar.

El proceso de hidrólisis es un fenómeno en el cual se rompen unos enlaces formándose otros nuevos y a su vez generándose compuestos orgánicos procedentes de la ruptura. Mediante la técnica infrarroja es posible el estudio de este proceso puesto que ya sea ruptura como formación implica una menor o mayor absorción de unas determinadas tensiones o deformaciones en la región del infrarrojo. A su vez, este estudio es complejo en el sentido de que muchas de estas absorciones (debido a la utilización de compuestos orgánicos), se producen en la misma zona con lo cual el discernir la procedencia de cada una de las bandas se hace tedioso y difícil.

Una vez finalizada la hidrólisis, los compuestos que se obtienen son sólidos los cuales mediante un tratamiento térmico se consolidan obteniéndose principalmente compuestos vítreos o amorfos (excepto en el caso de ZrO_2). La obtención de estos compuestos vítreos implica generalmente que los espectros estén formados por bandas bastante amplias las cuales a su vez están formadas por diferentes bandas de absorción originadas por los distintos grupos estructurales que pueden formarse en el vidrio de acuerdo con su composición.

Para eliminar lo mejor posible estos inconvenientes, es decir, en la hidrólisis los pequeños cambios producidos en el espectro y superposición de absorciones, así como en los sólidos vítreos la formación de bandas anchas, se utiliza un método de análisis numérico (143-146) en el cual el espectro infrarrojo experimental total se descompone en sus componentes individuales. Este procedimiento es el denominado deconvolución del espectro infrarrojo.

El proceso de análisis es el siguiente. Se supone que todas las bandas individuales de absorción son de tipo gaussiano y cada gaussiana está caracterizada por tres parámetros fundamentales que son la intensidad, la anchura y la posición. Mediante la determinación de la segunda derivada del espectro infrarrojo se obtiene una representación la cual presenta

diferentes mínimos. Cada uno de estos mínimos se corresponde con una absorción individual, con lo cual, determinando el número de mínimos, se sabe "a priori" el número de gaussianas que forman el espectro experimental. Hay que decir que las bandas deben ser nítidas puesto que si las bandas son anchas y están solapadas, la segunda derivada no proporciona gran información.

A partir de dichos mínimos se obtiene la posición de la banda individual. Tanto la anchura como la intensidad pueden calcularse de una forma aproximada. La anchura se calcula a partir de los dos máximos existentes entre un mínimo mientras que la intensidad se calcula a partir de la diferencia existente entre el valor del mínimo y los dos máximos. Hay que decir que tanto la anchura como la intensidad son relativas puesto que puede haber absorciones muy próximas que no dan lugar a mínimo pero sí que afectan a la forma de la segunda derivada.

Una vez obtenidos de forma aproximada los tres parámetros se procede al ajuste del espectro infrarrojo experimental a partir de dichas contribuciones individuales. Teóricamente, la suma de todas estas bandas debería coincidir con el espectro experimental pero esto casi siempre no ocurre con lo cual se procede a la variación, de una forma lógica, de los tres parámetros indicados hasta que se obtiene un espectro suma total que se aproxima bastante al experimental. En este caso se dice que el espectro está deconvolucionado. Tras este análisis, se obtienen el área encerrada por cada una de las gaussianas individuales, área que está relacionada con la concentración de la especie según la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon b c \quad [113]$$

suponiendo un ϵ constante para cada tensión, flexión o deformación, al igual que el parámetro b . Se observa que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración y como la absorbancia es estrictamente el área encerrada por la curva gaussiana, dependiendo de dicha área, puede determinarse de una forma más o menos correcta la evolución que sigue el proceso de hidrólisis, o bien la formación de estructuras vítreas según el tratamiento utilizado así como de alcoholes y agua.

La determinación experimental de los espectros infrarrojos se llevó a cabo de dos formas diferentes debido a que en el proceso de hidrólisis los compuestos son líquidos y en el proceso de consolidación son sólidos.

El espectro infrarrojo de las muestras líquidas se obtuvo mediante la adición de una gota de la disolución entre dos cristales de KRS-5. La elección de este tipo de ventanas se realizó teniendo en cuenta que en el proceso de hidrólisis se utiliza agua con lo cual no es aconsejable la utilización de ventanas de KBr o NaCl debido a la gran tendencia de estos compuestos a

hidratarse rápidamente. Las ventanas de KRS-5 tienen la ventaja, además de no ser higroscópicas, de ser transparentes al infrarrojo en un gran intervalo de frecuencia, de 20.000 a 200 cm^{-1} . El término transparente se refiere a la no presencia de picos de absorción. El único inconveniente es el de la baja transmisión de aproximadamente el 40%-50%, lo cual implica la utilización de una pequeña cantidad de muestra a analizar por la posible saturación del espectro infrarrojo.

A todos los espectros líquidos obtenidos se les restó el espectro correspondiente a la absorción infrarroja de los cristales de KRS-5.

Las muestras sólidas se analizaron mediante la técnica de dilución en bromuro potásico. Para ello se mezclaron aproximadamente 1 mg de muestra sólida en 300 mg de KBr en un mortero de ágata y posteriormente se trituró hasta conseguir un polvo muy fino y de gran homogeneidad. La trituración debe realizarse rápidamente puesto que el KBr es muy higroscópico y tiende a absorber la humedad ambiental. Una vez realizado la mezcla, ésta se introduce en un troquel el cual se lleva a una prensa hidráulica. En ella, la mezcla se prensa durante 10 minutos. Los 5 primeros minutos se somete la mezcla a una presión de 1 kg/cm^2 , los 2 minutos siguientes a 5 kg/cm^2 , los 2 siguientes a 7 kg/cm^2 y el minuto restante a 8 kg/cm^2 . De esta forma se obtiene una pastilla totalmente transparente que se lleva al espectrómetro infrarrojo para su análisis.

Hay que decir que no se utilizó vacío en el proceso de prensado debido a que este proceso absorbe, además de agua del KBr, agua que se encuentra en los geles así como alcoholes y compuestos orgánicos sin reaccionar.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR) PERKIN-ELMER modelo 1720 X. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Resolución:	4 cm^{-1}
Número de barridos:	10
Energía haz láser:	0,4 mW
Poder de resolución:	2000:1

III.3.- SUPERFICIE ESPECIFICA Y POROSIDAD

El cálculo de la superficie específica y porosidad llevó a cabo mediante el método volumétrico de adsorción de nitrógeno.

El fundamento de la técnica es el siguiente. La muestra a analizar se coloca en un portamuestras el cual se sumerge en nitrógeno líquido. Mediante un regulador de presión se mide una determinada presión de adsorbato de forma que se conoce la cantidad de gas presente. A continuación se abre la válvula de muestra de forma que se pone en contacto el adsorbato con la muestra hasta que transcurrido un cierto tiempo, aproximadamente 10 minutos, se consigue que el sistema se estabilice obteniendo, por medio del detector de presión, la correspondiente presión de equilibrio, calculándose una nueva cantidad de adsorbato. La diferencia entre la cantidad de gas inicial y final representa la "pérdida" de adsorbato de la fase gas que ha pasado a la fase adsorbida, es decir, la cantidad de gas adsorbido por la muestra. Se continúan inyectando presiones de adsorbato sucesivamente más elevadas hasta que se consigue una presión de equilibrio de aproximadamente 720 mm Hg, correspondiente a la presión de saturación del nitrógeno. Cuando se consigue esta presión se ha finalizado el proceso de adsorción y en consecuencia mediante la determinación de los volúmenes de la fase final e inicial se obtiene la isoterma de adsorción.

El proceso de desorción se realiza mediante el procedimiento inverso al de adsorción. Una vez finalizada la adsorción, se hace vacío a la muestra de forma que se retiran de ella una cierta cantidad de gas. El sistema evoluciona de igual forma hasta conseguir el equilibrio. A medida que se va retirando una mayor presión del sistema se desorberán las moléculas de nitrógeno retenidas por la muestra. Cuando la presión de equilibrio es de aproximadamente 200 mmHg puede considerarse finalizada la desorción. Al igual que en la adsorción, la diferencia entre la cantidad final y la inicial proporciona el valor de la cantidad desorbida. De esta forma se obtiene la isoterma de desorción.

La exactitud en la determinación de la cantidad de gas no adsorbido en el equilibrio depende fundamentalmente del conocimiento del volumen muerto, es decir, el volumen libre que se encuentra alrededor de las partículas. El volumen muerto normalmente se determina mediante medidas de expansión utilizando helio a la temperatura del nitrógeno líquido. La adsorción del helio es despreciable.

El cálculo de la superficie específica de la muestra se realiza mediante la representación de la isoterma experimental según la ecuación de BET. De esta forma se obtiene una zona lineal entre presiones parciales de 0,05 y 0,3. Dicha zona lineal se ajusta a una recta calculándose los valores de la constante C de BET y el volumen de la monocapa, V_m , a partir

de la pendiente y la ordenada en el origen. El volumen de la monocapa se utiliza para el cálculo de la superficie específica según la ecuación:

$$S_e = V_m \times \sigma \quad [114]$$

La determinación de la porosidad de la muestra se realiza mediante el procedimiento desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (147) el cual considera que la relación existente entre la isoterma de desorción a la temperatura del nitrógeno líquido y la distribución del área y volumen de poros con respecto al radio de los poros se realiza mediante la suposición de que el equilibrio entre la fase gas y la fase adsorbida durante la desorción está determinada por dos mecanismos: 1º adsorción física sobre las paredes de los poros y 2º condensación capilar.

Teóricamente, en condiciones de equilibrio la relación existente entre el volumen de poro, V_p y el volumen capilar interno V_k viene dado por:

$$V_p = V_k r_p^2 / r_k^2 \quad [115]$$

donde r_p es el radio del poro y r_k es el radio de Kelvin. El radio de Kelvin se calcula mediante la ecuación:

$$\log (P/P_0) = -2 \gamma v / 8.316 \times 10^7 \times 2.303 T r_k = -4.14 / r_k \quad [116]$$

donde γ es la tensión superficial del nitrógeno líquido, v es el volumen molar y T es la temperatura absoluta.

El radio del poro se calcula teniendo en cuenta el valor de la capa adsorbida t , siendo

$$t = (3.54 / \log P/P_0)^{1/3} \quad [117]$$

y por lo tanto el radio de poro r_p viene dado por

$$r_p = r_k + t \quad [118]$$

Mediante un tratamiento matemático se obtiene que el volumen del poro puede expresarse como:

$$V_p = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A p_j \quad [119]$$

donde R_n es el radio del poro, ΔV es el volumen de gas desorbido, Δt es el cambio de espesor de la capa adsorbida físicamente, $A p_j$ es el área del poro.

Esta ecuación depende únicamente de dos suposiciones fundamentales que son: (1) los poros tienen forma cilíndrica y (2) que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas está retenida por el adsorbente mediante los dos mecanismos comentados anteriormente.

Un desarrollo más amplio de este método de cálculo se encuentra en la bibliografía (147), así como otros métodos de cálculo de la distribución de poros (148-150).

Para finalizar comentar que el método volumétrico está limitado en el caso de bajas superficies específicas no teniendo límite para altas.

El equipo utilizado es un MICROMERITICS ACCUSORB 2700 ET.

En el caso de superficies específicas bajas, menores de $5 \text{ m}^2/\text{g}$, el instrumento utilizado fue un aparato desarrollado por Nieto y col. (151) basado en el método dinámico de Nelsen y Eggertsen (152). El fundamento de éste método es la detección de un pico cromatográfico originado por la adsorción o desorción de nitrógeno en la muestra.

Para ello se hace circular una corriente de nitrógeno (adsorbato) y helio que actúa como gas portador sobre la muestra a analizar. En un momento determinado se sumerge la muestra en un vaso Dewar que contiene nitrógeno líquido de forma que el nitrógeno de la corriente gaseosa queda adsorbido sobre la muestra, hasta alcanzar el equilibrio. Se obtiene de esta forma el pico de adsorción. Si a continuación se retira el nitrógeno líquido de la muestra, ésta aumenta su temperatura de forma que el nitrógeno antes adsorbido se desorbe obteniéndose el pico de desorción. Puesto que el área del pico está relacionada con el volumen de nitrógeno adsorbido por la muestra a partir de dicho volumen puede calcularse la superficie específica de la muestra.

Esta técnica se utilizó para calcular la superficie específica de los vidrios denominados G8416 los cuales poseen una superficie específica baja. Una vez determinada dicha superficie se procedió a obtener las isoterma de adsorción-desorción por el método volumétrico viendo si coincidían las superficies específicas y así poder calcular las distribuciones de poros de todas las muestras estudiadas.

III.4.- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (D.S.C.).

La técnica de calorimetría diferencial de barrido se basa en un procedimiento en el cual, a diferencia de la técnica ATD, la muestra y la referencia se calientan mediante elementos calefactores individuales. Esto hace posible emplear el principio de balance nulo de temperatura. Este principio se basa en lo siguiente. Mediante un elemento calefactor se controla la temperatura media de forma que la temperatura de la muestra y referencia aumente de una forma predeterminada que es registrada. El segundo elemento calefactor tiene como función asegurar que si se produce una diferencia de temperaturas entre la referencia y la muestra debido a una reacción endotérmica o exotérmica de la muestra se modifique la potencia de entrada a fin de anular esta diferencia. En esto consiste el principio de balance nulo de temperatura. La señal producida que es proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia, dH/dt , se envía al registrador.

Debido a esta característica principal de esta técnica es posible la cuantificación de los termogramas obtenidos, cosa que en el caso del ATD era imposible de cuantificar.

La cuantificación se realiza mediante sustancias patrón de temperatura de fusión determinada y áreas de picos, entalpías, conocidas. En este caso se utilizaron Indio para bajas temperaturas y Zinc para altas.

El equipo utilizado fue un DSC-7 de la marca PERKIN-ELMER. Las variables utilizadas en la determinación de la calorimetría fueron las siguientes:

T^a inicial = 25 °C

T^a final = 550 °C

Vel. Calent. = 10°C/min

Gas purga = 30 ml/min N_2

Sensibilidad = Máxima

Calibrado Temperatura baja Indio (157°C)

Calibrado Temperatura alta Zinc (423°C)

III.5.- ANALISIS TERMODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO

La técnica del análisis térmico diferencial se basa en la medida de la diferencia de temperaturas existente entre una sustancia de referencia y una muestra problema cuando se someten conjuntamente a la misma temperatura en el mismo tiempo.

Cuando un material pasa por un cambio en su estado físico como por ejemplo una fusión o una transición cristalina tiene lugar una absorción o desprendimiento de calor. Esta absorción puede ir acompañada de una pérdida de masa. Generalmente, las transiciones cristalinas son

reordenamientos estructurales no eliminándose ningún elemento de la muestra y en consecuencia no observándose una pérdida en peso. Si al calentar ambas muestras a una misma temperatura la muestra problema desprende más calor que la referencia se obtendrá un pico exotérmico. Si por el contrario la muestra problema absorbe calor con respecto a la referencia aparecerá un pico endotérmico. El pico exotérmico aparecerá siempre y cuando exista por ejemplo una combustión de alguno de los compuestos presentes en la muestra. El pico endotérmico surgirá cuando por ejemplo se produzca una evaporación ya sea del disolvente o cualquier puesto susceptible de evaporarse a una temperatura determinada.

Existen dos tipos de procedimientos para obtener el registro del análisis térmico diferencial. El primero de ellos es el denominado método clásico que consiste en introducir dos sensores térmicos, uno en la referencia y otro en la muestra y medir su temperatura cuando ambos se someten a una única fuente de calor. El segundo método es el denominado Boersma en el cual los sensores térmicos se encuentran situados junto al crisol.

Al mismo tiempo que se registra la curva termo-diferencial se analiza la pérdida en peso de la muestra en función de la temperatura aplicada por medio de una microbalanza obteniéndose así el análisis termogravimétrico, ATG. Para observar claramente las temperaturas a las cuales comienza el ATG se realiza su derivada correspondiente DTG.

Mediante esta técnica se caracterizaron los materiales obtenidos desde su forma gel hasta su forma vidrio puesto que dichos materiales en su forma gel tienen una gran cantidad de alcoholes, agua y compuestos metalorgánicos susceptibles de originar picos tanto endotérmicos como exotérmicos.

El problema principal es la imposibilidad de cuantificar los picos endotérmicos o exotérmicos debido a que en este tipo de técnica no existe un balance de materia nulo. Además la curva ATD está influenciada por diferentes factores como son la velocidad de calentamiento, tamaño de partícula, conductividad calorífica de la muestra, etc.

El equipo utilizado fue un NETZSH STA 409 EP y las condiciones de trabajo fueron:

- | | |
|-------------------------------|---|
| - Temperatura máxima: | 1100°C |
| - Velocidad de calentamiento: | 10°C/min |
| - Crisol: | Platino |
| - Sensibilidad del ATD | 400 mg |
| - Sensibilidad del TG | 100 mg |
| - Sustancia de referencia: | Al ₂ O ₃ calcinada. |

III.6.- DIFRACCION DE R-X

La difracción de R-X se utiliza para determinar si se han formado fases cristalinas durante el tratamiento térmico y en función de la composición de las muestras puesto que el ZrO_2 es susceptible de formar dichas fases, no así la sílice vítrea.

El estudio de difracción de Rayos X se efectuó mediante la técnica de polvo de Debye-Scherrer. El equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS computerizado. Las características del equipo son:

- Voltaje: 40 kv
- Intensidad: 20 mA
- Ranura de divergencia: 1°
- Ranura de dispersión: 0,2°
- Ranura de recepción: 1°

La radiación utilizada en la obtención del difractograma del Rayos X fue la radiación k_α del cobre cuya longitud de onda es de 1,5418 Å.

III.7.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se estudia la posibilidad de poder observar la textura superficial de los vidrios obtenidos.

Las muestras estudiadas se analizaron en polvo colocándolas en un portamuestras que se introduce en una cámara de vacío metalizándose las mismas por deposición de oro sublimado de un filamento. La metalización se llevó a cabo debido a que las muestras utilizadas no son conductoras, realizando la capa de oro esta función.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido ZEISS DSM 950 con las siguientes características:

- Aceleración electrones: 20 kv
- Distancia de trabajo: 13 mm
- Poder de resolución: 70 Å
- Intensidad corriente: 60 μA .

Mediante este equipo se obtuvieron las fotografías de los momentos más representativos.

También se realizaron análisis de Espectroscopía de Rayos X (EDAX) obteniendo la composición de las muestras objeto de estudio, mediante un análisis semicuantitativo de diferentes zonas de las mismas. Mediante este análisis se intenta calcular la composición experimental de los vidrios.

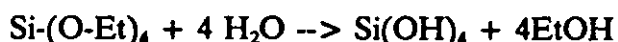
IV.- RESULTADOS.

ESTUDIO DE LAS ETAPAS INVOLUCRADAS EN LA OBTENCION DE VIDRIOS POR EL MÉTODO SOL-GEL.

IV.1.- ETAPA DE ADICIÓN.

IV.1.1.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE ADICION DE AGUA AL TEOS.

Como se comentó en la introducción, las reacciones que ocurren en la etapa de adición de solución hidrolizante (agua + etanol) al TEOS son las siguientes:



es decir, una primera reacción en la cual se produce la ruptura de los enlaces oxígeno grupo alquilo para la formación del hidróxido de silicio, y una segunda en la cual este compuesto se condensa para formar una red sílice.

La relación molar utilizada en el proceso fue de $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}:\text{EtOH} = 20:4:4$ por tanto es de esperar que el TEOS se hidrolice en gran medida, en esta etapa de adición, por la gran relación molar de agua utilizada, aunque está también influenciada dicha hidrólisis por la presencia de catalizadores tanto ácidos como básicos.

En la Figura 27, se muestran los espectros infrarrojos de las materias primas utilizadas, TEOS y etanol así como la mezcla de ambos sobre la cual se va ir adicionando la disolución etanol/agua.

La diferencia más importante que se observa a primera vista al comparar los espectros del TEOS y etanol está en la zona espectral de $4000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$. En esta zona se encuentra las tensiones OH. El etanol presenta una banda muy intensa, mientras que en el espectro del TEOS esta banda no aparece.

Este intervalo de frecuencias es bastante importante puesto que va a informar sobre la velocidad del proceso de hidrólisis como se verá en el apartado correspondiente.

Otro intervalo de frecuencias importante en el estudio de la hidrólisis es el situado entre 1200 y 850 cm^{-1} . El TEOS presenta absorciones situadas a 1170 cm^{-1} asignada al modo de balanceo del grupo CH_3 , a 1105 cm^{-1} asignada a la tensión asimétrica O-C, un doblete situado a 1105 cm^{-1} y 1083 cm^{-1} procedente de la tensión simétrica O-C y la situada a 965 cm^{-1} también asignada al modo de balanceo del grupo CH_3 . Por su parte el etanol muestra únicamente tres **bandas bastante nítidas situadas: a 1089 cm^{-1} asignada a la tensión asimétrica C-O, a 1045 cm^{-1} correspondiente a la tensión simétrica del mismo grupo, y la situada a 883 cm^{-1} asignada a la deformación de los grupos CH_3 ó CH_2 .**

Por último, el intervalo de frecuencias comprendido entre 850 y 400 cm^{-1} muestra en el caso del TEOS dos absorciones muy pronunciadas situadas a 790 cm^{-1} atribuida a la tensión simétrica del grupo SiO_4 y a 472 cm^{-1} correspondiente a la deformación de los grupos O-C-C. La banda de 790 cm^{-1} muestra un hombro situado a 812 cm^{-1} atribuido al modo de balanceo del grupo CH_2 . También se observa la presencia de una pequeña banda situada a 656 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión simétrica del grupo SiO_4 . Por su parte, el etanol únicamente muestra dos bandas situadas a 687 y 536 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de deformación de los grupos OH.

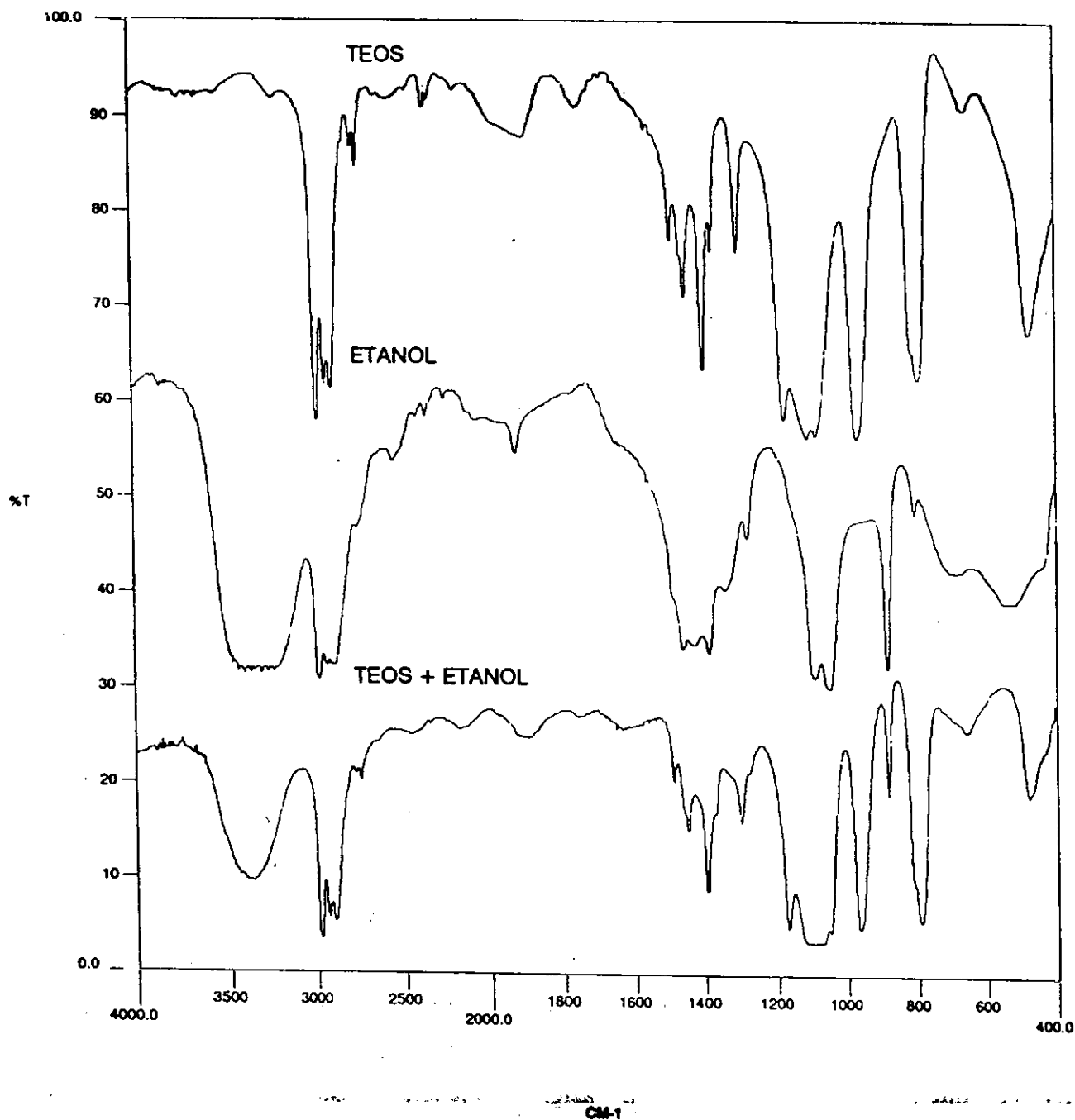


Figura 27.- Espectros infrarrojos correspondientes al TEOS, ETANOL y la mezcla de ambos sujeta a la adición de la solución agua y etanol.

En la figura 28, se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a los porcentajes de adición del 5, 25, 50 y 100% de la disolución agua etanol.

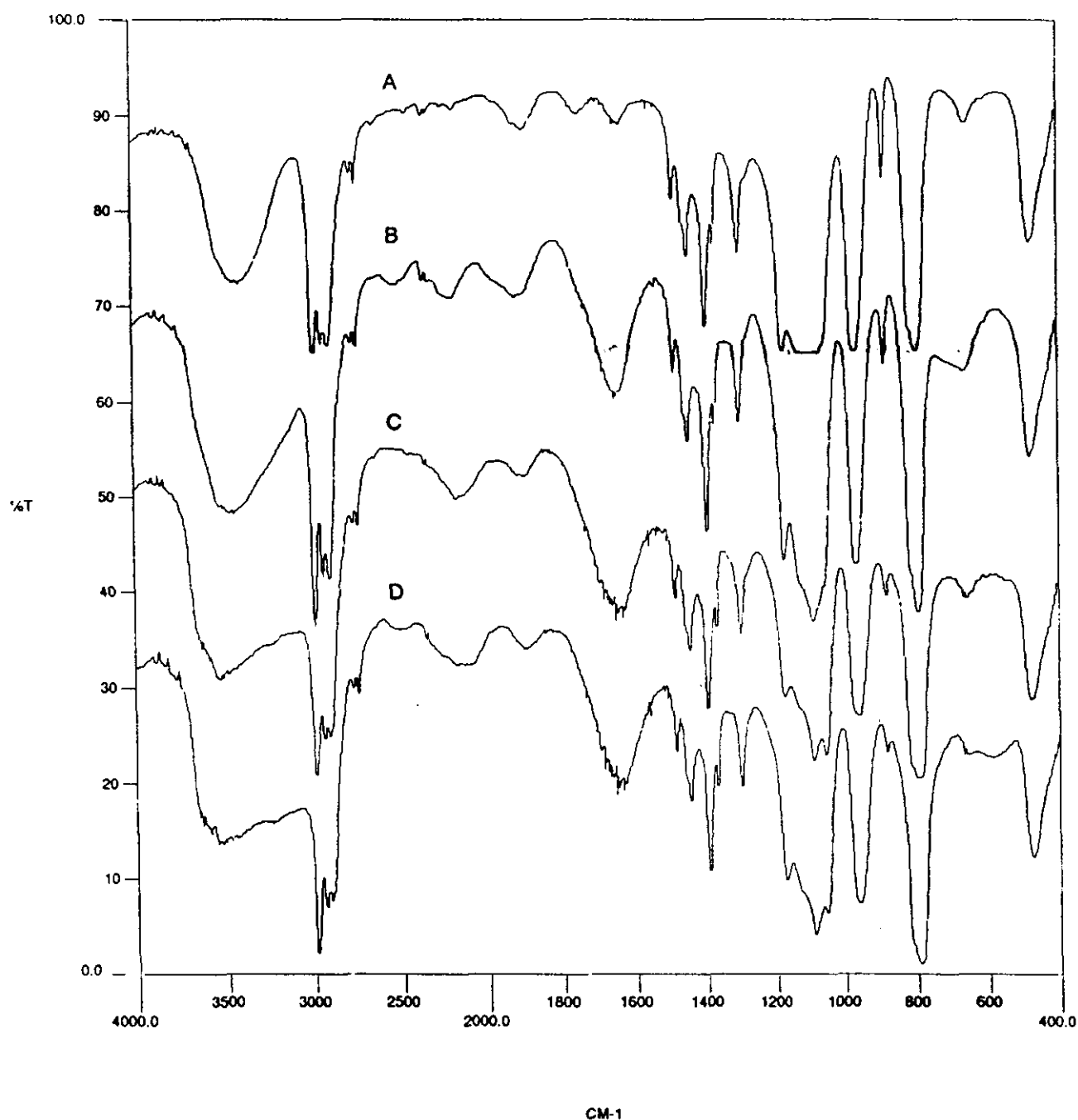


Figura 28.- Espectros infrarrojos correspondientes a los períodos de adición de: A) 5%, B) 25%, C) 50% y D) 100%.

A medida que aumenta el porcentaje de adición se van observando unos cambios muy significativos en los espectros. Uno de ellos, y probablemente el más importante, es la evolución que sufre la banda situada entre 4000 y 3000 cm⁻¹ hacia una mayor intensidad y sobre todo anchura así como una deformación progresiva. Por encima de los 3500 cm⁻¹ aparece un hombro

acusado debido a la formación de grupos SiOH. Por otra parte, la zona por debajo de los 3500 cm^{-1} aumenta progresivamente en anchura de forma que cuando se ha adicionado toda la mezcla etanol-agua esta banda enmascara en cierta medida las absorciones producidas por las tensiones C-H que ocurren por debajo de 3000 cm^{-1} . La deformación que presenta esta banda es consecuencia de múltiples vibraciones: vibraciones de tensión de enlace OH en Si-OH....H₂O unida mediante enlace por puente de hidrógeno a grupos Si-OH vecinales que tienen lugar a las frecuencias de 3580, 3500, 3400, y agua condensada capilarmente que aparece a 3145 cm^{-1} , así como las vibraciones situadas a 3700, 3500 y 3280 cm^{-1} atribuidas a la tensión OH de grupos Si-OH geminales, tensiones OH procedentes del etanol y tensiones también OH del etanol y agua respectivamente (148).

En la zona comprendida entre 1200 y 1000 cm^{-1} aproximadamente se observa un cambio paulatino de las diferentes bandas. A medida que se adiciona la mezcla agua-etanol esta zona se va haciendo más ancha como consecuencia de la ruptura de los enlaces O-C del TEOS así como la posterior policondensación de los mismos para formar una estructura reticular tridimensional de uniones Si-O-Si. Sin embargo, en esta zona se observa muy claramente la banda situada a 1170 cm^{-1} correspondiente al modo de balanceo del grupo CH₃ del TEOS, por tanto, la presencia de esta banda indica que la hidrólisis del TEOS en este período de adición no ha sido total continuando posteriormente.

La banda situada a 793 cm^{-1} correspondiente a la vibración tensión asimétrica del grupo SiO₄ no parece cambiar su forma pero si su intensidad relativa respecto de la banda de 1100 cm^{-1} .

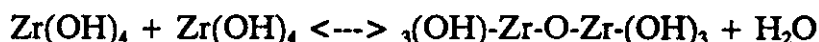
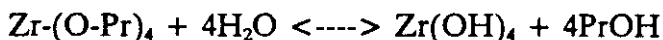
Por otra parte, la banda situada a 965 cm^{-1} aumenta su anchura a medida que se va adicionando la solución etanol-agua. Este aumento está correlacionado con el aumento en anchura de la banda de 3500 cm^{-1} atribuida de la formación de grupos Si-OH.

La banda situada a 478 cm^{-1} no muestra una evolución clara en el proceso de adición.

Sin embargo, existe otra banda que no aparece en ninguno de los espectros del TEOS y del etanol, banda que está situada a 1630 cm^{-1} . Esta banda, correspondiente a la vibración de deformación de grupos OH de agua molecular, aumenta considerablemente en intensidad y anchura al aumentar del 5% al 25% de adición. Este aumento es debido a la existencia de agua en la solución, agua que no hidroliza al TEOS puesto que se observa una separación de fases al no ser miscibles. Ahora bien, a medida que se produce la hidrólisis se genera etanol que se mezcla con el agua volviendo a hidrolizar el TEOS y así sucesivamente.

IV.1.2.- ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE LA ETAPA DE ADICIÓN DE AGUA AL TPOZ.

La hidrólisis de tetrapropóxido de circonio sigue el mismo tipo de reacciones que el tetrapropóxido de silicio, de forma esquemática son:



es decir, una primera reacción en la cual se rompen los enlaces O-C generándose propanol y un precipitado blanco de hidróxido de circonio, y un posterior policondensación en la cual el hidróxido se desprende de una molécula de agua formándose la estructura tridimensional de ZrO_2 .

En la figura 29 se muestran los espectros infrarrojos del TPOZ y propanol así como de la mezcla de ambos.

El espectro IR del TPOZ muestra una gran similitud con el del propanol excepto en la zona de $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ donde el TPOZ muestra un conjunto de bandas bastante nítidas. En la zona de $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ambos espectros son iguales si bien es cierto que debido a la gran facilidad que presenta el TPOZ a la hidrólisis es necesario que dicho compuesto se encuentre en un medio alcohólico para evitarla. Debido a ello, el TPOZ muestra la amplia banda situada alrededor de los 3300 cm^{-1} .

En la zona correspondiente al intervalo de frecuencias entre 1200 y 800 cm^{-1} se aprecia una pequeña diferencia entre el TPOZ y el propanol. Esta diferencia se encuentra aproximadamente entre los 1200 y 1000 cm^{-1} . Mientras que el propanol muestra únicamente dos bandas claras situadas a 1100 y 1055 cm^{-1} , el TPOZ muestra tres diferentes bandas situadas a 1156 , 1132 y 1075 cm^{-1} . Estas bandas que no aparecen en el propanol pueden ser atribuidas a las vibraciones de tensión antisimétrica O-C del TPOZ, y serán aquellas que, lógicamente, experimenten un cambio en la hidrólisis por la ruptura de estos enlaces.

En la zona comprendida entre los 800 y 400 cm^{-1} es en la que se observan más claramente las diferencias existentes entre los espectros infrarrojos de ambos compuestos. Así el propanol muestra una banda muy amplia situada a 638 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de deformación de los grupos OH y, además, dos bandas más débiles situadas a 476 y 466 cm^{-1} . **Por su parte, el TPOZ muestra una serie de bandas muy nítidas situadas a 597 , 549 y 504 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de tensión asimétrica Zr-O de dicho compuesto ($157,163$).**

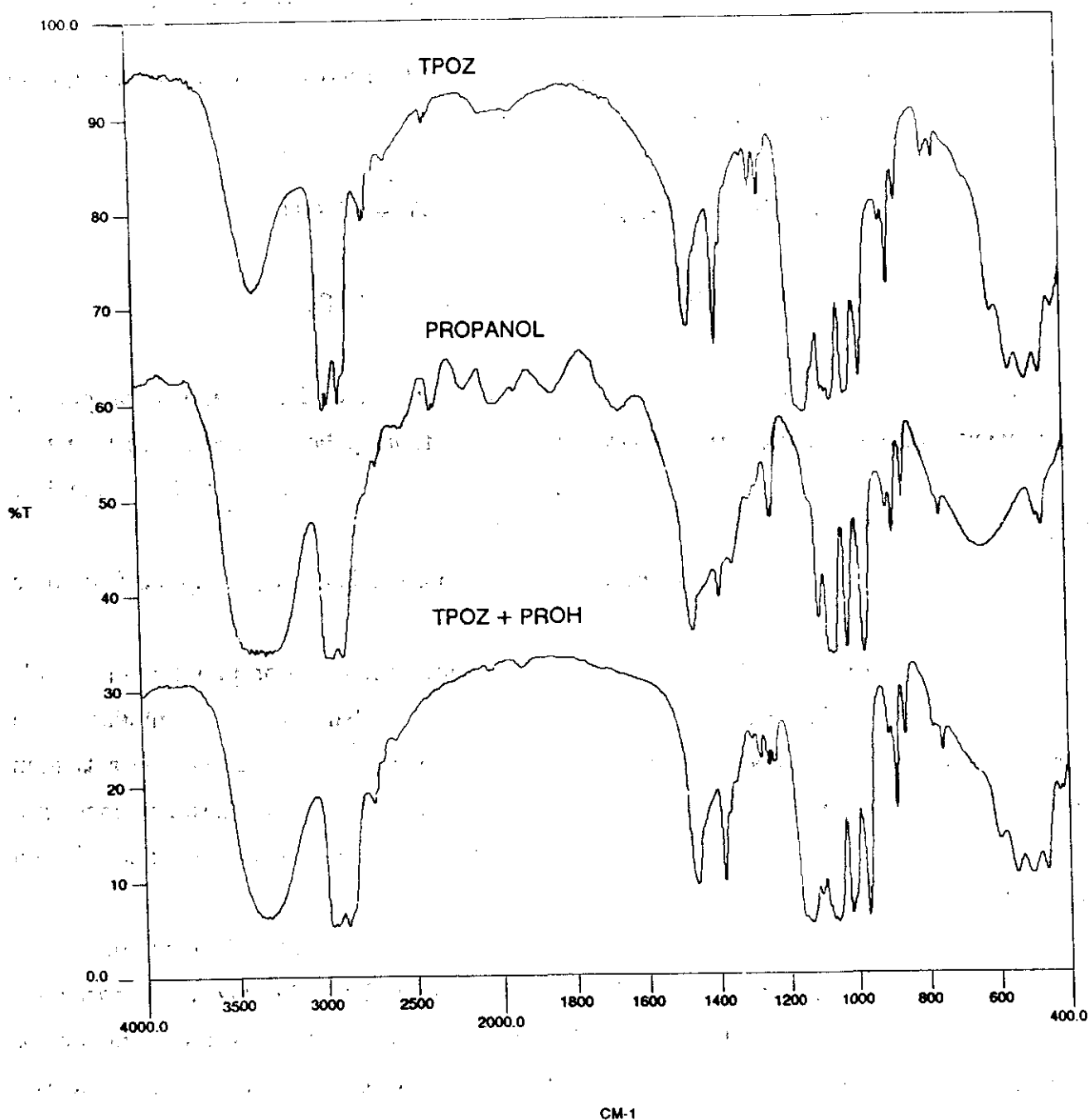


Figura 29.- Espectros infrarrojos correspondientes al TPOZ, PROPANOL y a la mezcla de ambos sujeta a la adición de la mezcla agua y propanol.

En esta figura también se muestra el espectro infrarrojo de la mezcla de TPOZ y propanol la cual va a ser el objeto de hidrólisis. El espectro final se asemeja bastante al del TPOZ si bien es cierto que se aprecia la contribución de la banda correspondiente al propanol situada a 638 cm^{-1} .

En la figura 30 se muestran los espectros infrarrojos de la mezcla TPOZ y propanol cuando se ha adicionado el 1%, 5% y 9% de la disolución agua-propanol.

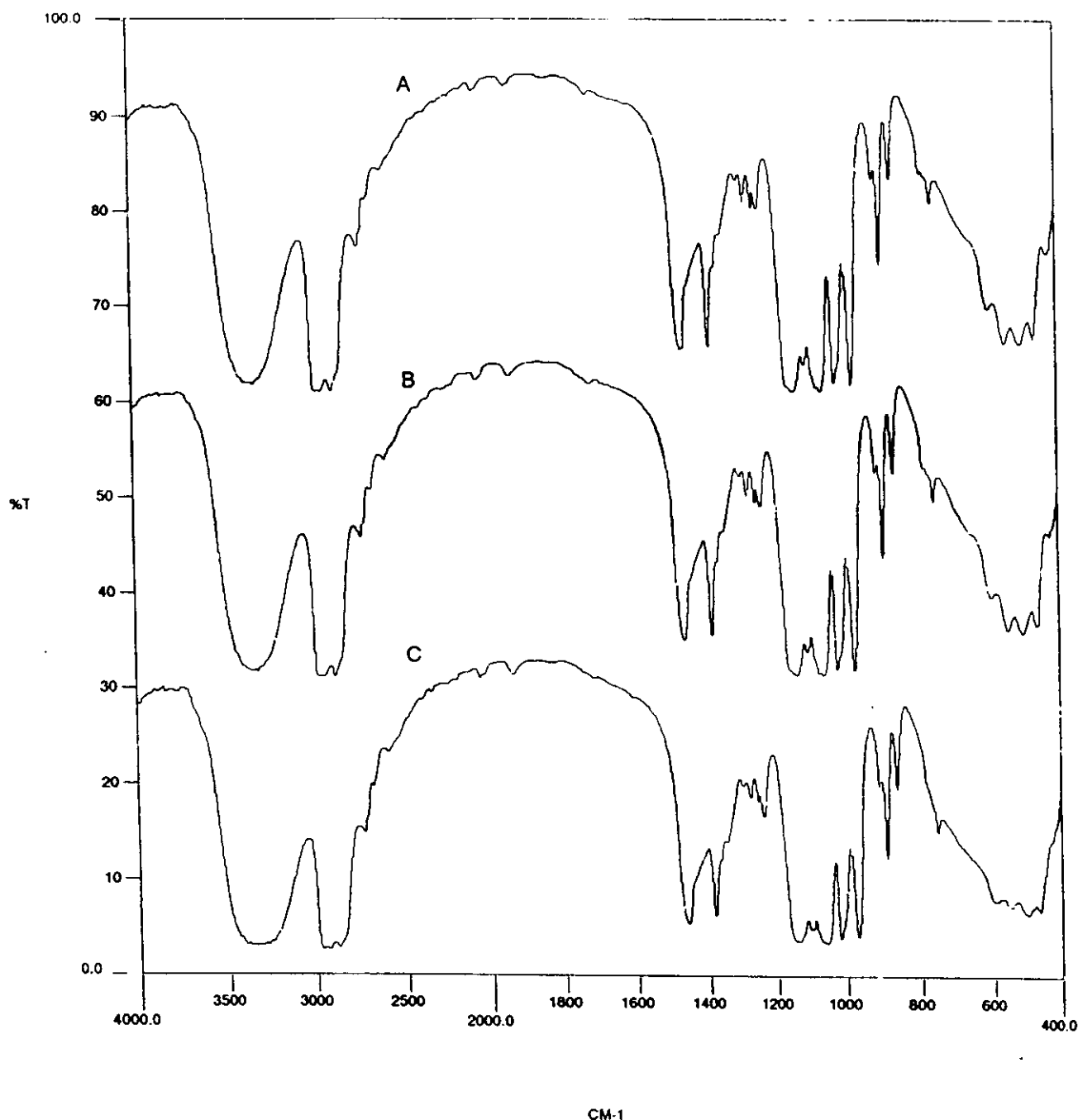


Figura 30.- Espectros infrarrojos correspondientes a los períodos de adición: A) 1%, B) 5% y C) 9%.

La diferencia existente entre los dos primeros espectros es mínima o incluso nula. Esto puede explicarse de forma que la disolución adicionada al medio es todavía suficientemente pequeña como para producir cambios en el espectro infrarrojo de la mezcla. Así cuando se pasa del 5% al 9% de adición se comienzan a observar cambios en la zona comprendida entre 800 y 400 cm^{-1} . **Se observa como las bandas nítidas del TPOZ comienzan a decrecer haciéndose más difusas**, probablemente por la contribución en dicha zona de la gran banda procedente del propanol. Este resultado es debido a que este compuesto se genera en la hidrólisis y, además,

se adiciona al medio mediante la disolución agua-propanol. En la zona comprendida entre 1200 y 1000 cm^{-1} no se aprecian cambios importantes.

En la figura 31 se muestran los espectros infrarrojos para los porcentajes de adición del 14, 23 y 30%.

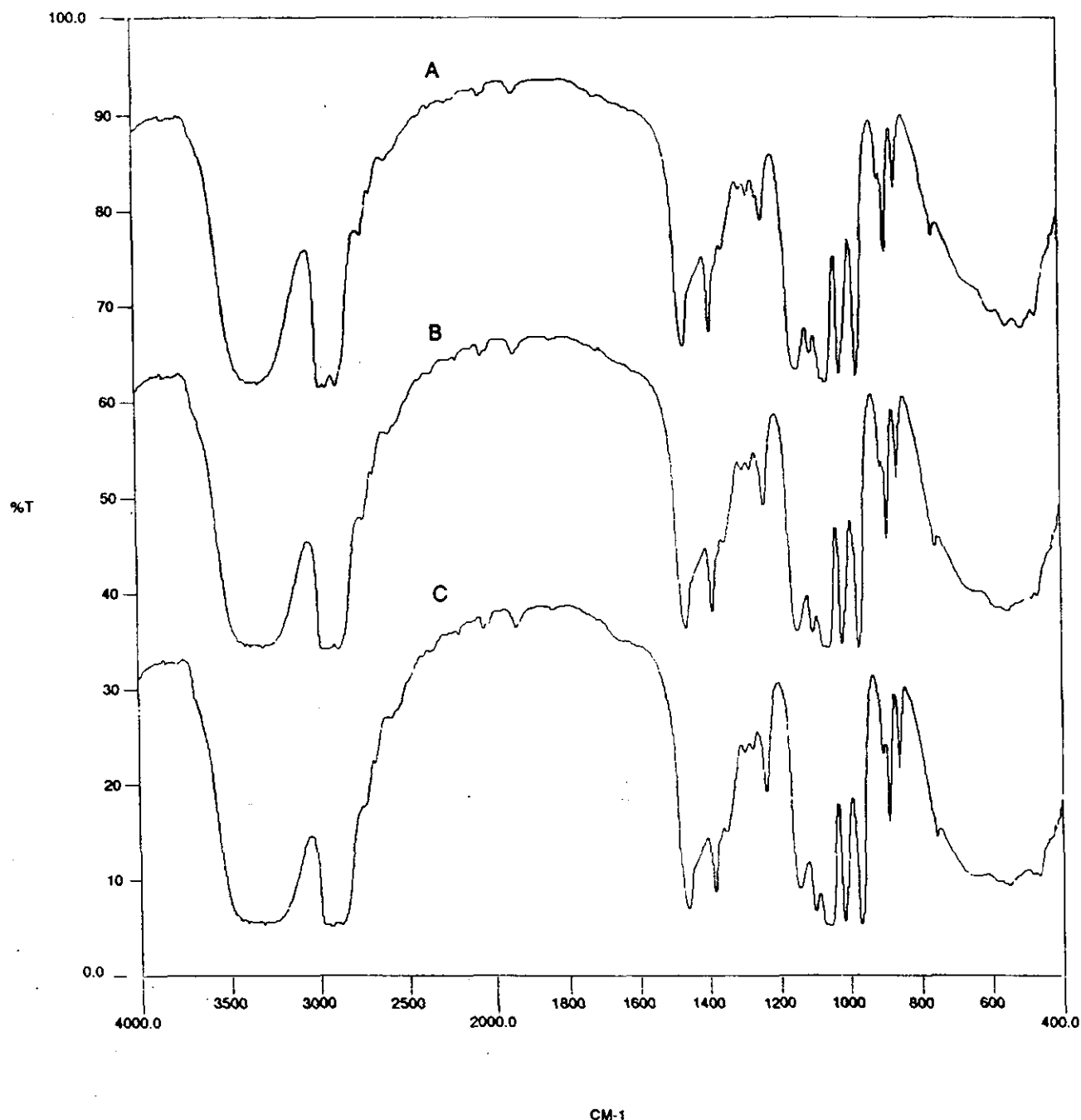


Figura 31.- Espectros infrarrojos correspondientes a los períodos de adición de: A) 14%, B) 23% y C) 30%.

En estos espectros infrarrojos ya se observan cambios importantes con respecto a los espectros anteriores. En la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} se aprecia como la banda situada a 3350 cm^{-1} comienza a ensancharse de una forma importante, y aparece un

hombro situado a 3650 cm^{-1} . Este ensanchamiento es producido por las vibraciones de tensión de los grupos OH procedentes del $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

En la zona situada entre 1200 y 1000 cm^{-1} las bandas correspondientes al TPOZ, situadas a 1156 y 1132 cm^{-1} , comienzan a disminuir de una forma rápida en intensidad, perdiéndose la nitidez inicial.

La zona comprendida entre 800 y 400 cm^{-1} es la que más evoluciona, de forma que a medida que se adiciona disolución al medio se va aproximando más al espectro del propanol.

La figura 32 presenta los espectros IR para los períodos de adición del 40,50 y 60 %.

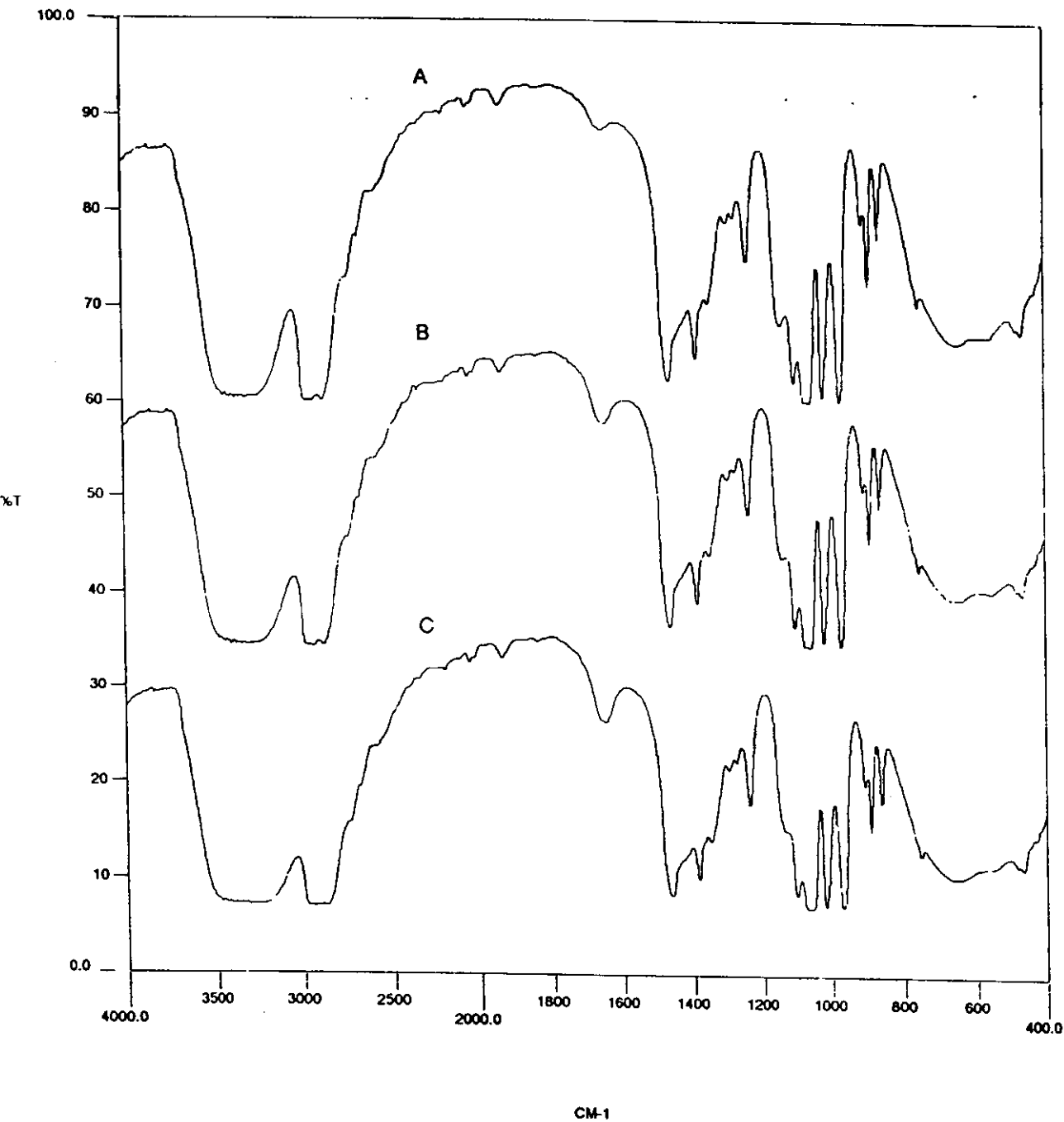


Figura 32.- Espectros infrarrojos correspondientes a los períodos de adición de: A) 40%, B) 50% y C) 60%.

En ellos se observa como la muestra va evolucionando de una forma muy rápida de forma que *ensancha*, cada vez más, la banda de 3300 cm^{-1} y *disminuyen drásticamente* las bandas, correspondientes al TPOZ, situadas en la zona de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

En estos espectros comienza a aparecer la banda situada a 1630 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de flexión del agua molecular. Puede observarse como dicha banda aumenta considerablemente en intensidad tan sólo para un 10% más de adición. Esto implica que todo el TPOZ está prácticamente hidrolizado, puesto que con respecto a los espectros anteriores esta banda no aparecía.

La figura 33 muestra los espectros infrarrojos correspondientes a los períodos de adición del 70, 80 y 100%.

Puede observarse como prácticamente los tres espectros infrarrojos son idénticos, es decir, la hidrólisis del TPOZ es total, además dichos espectros se corresponden perfectamente con los del propanol.

La banda situada a 3800 cm^{-1} es tan ancha que prácticamente enmascara a las bandas correspondientes a las tensiones C-H situadas por debajo de los 3000 cm^{-1} .

La banda situada a 1630 cm^{-1} aumenta en intensidad de forma que toda el agua que se adiciona no se utiliza para hidrolizar, sino que se encuentra en el medio sin reaccionar.

También han desaparecido totalmente las bandas situadas a 1156 , 1132 y 1075 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión O-C del TPOZ, y el espectro, en la zona de 1200 a 400 cm^{-1} , es completamente idéntico al del propanol.

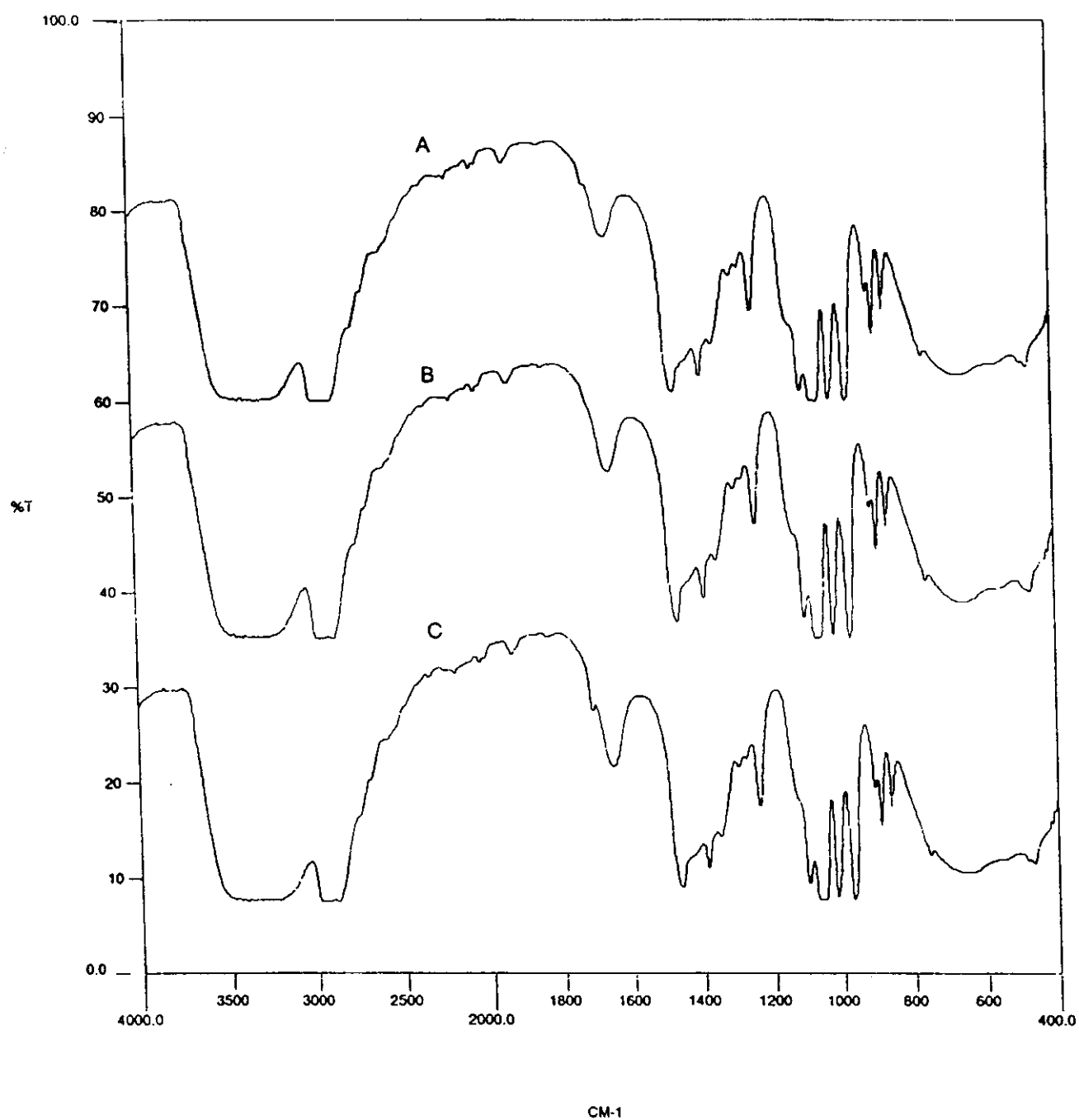


Figura 33.- Espectros infrarrojos correspondientes a los períodos de adición de: A) 70%, B) 80% y C) 100%.

IV.1.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE ADICIÓN DE AGUA A DIFERENTES RELACIONES MOLARES TEOS/TPOZ.

Los espectros infrarrojos en geles de diferentes relaciones molares TEOS/TPOZ son mas complejos puesto que es un sistema multicomponente en el cual el espectro total es la suma de todos los espectros individuales. Pero como era de esperar, los espectros infrarrojos resultantes vendrán influenciados por la cantidad de uno u otro compuesto y además, como es lógico, por la de los alcoholes etanol y propanol.

En la figura 34 se muestran los espectros infrarrojos de las soluciones utilizadas para estudiar la hidrólisis para las relaciones molares TEOS/TPOZ de 84/16, 50/50 y 25/75.

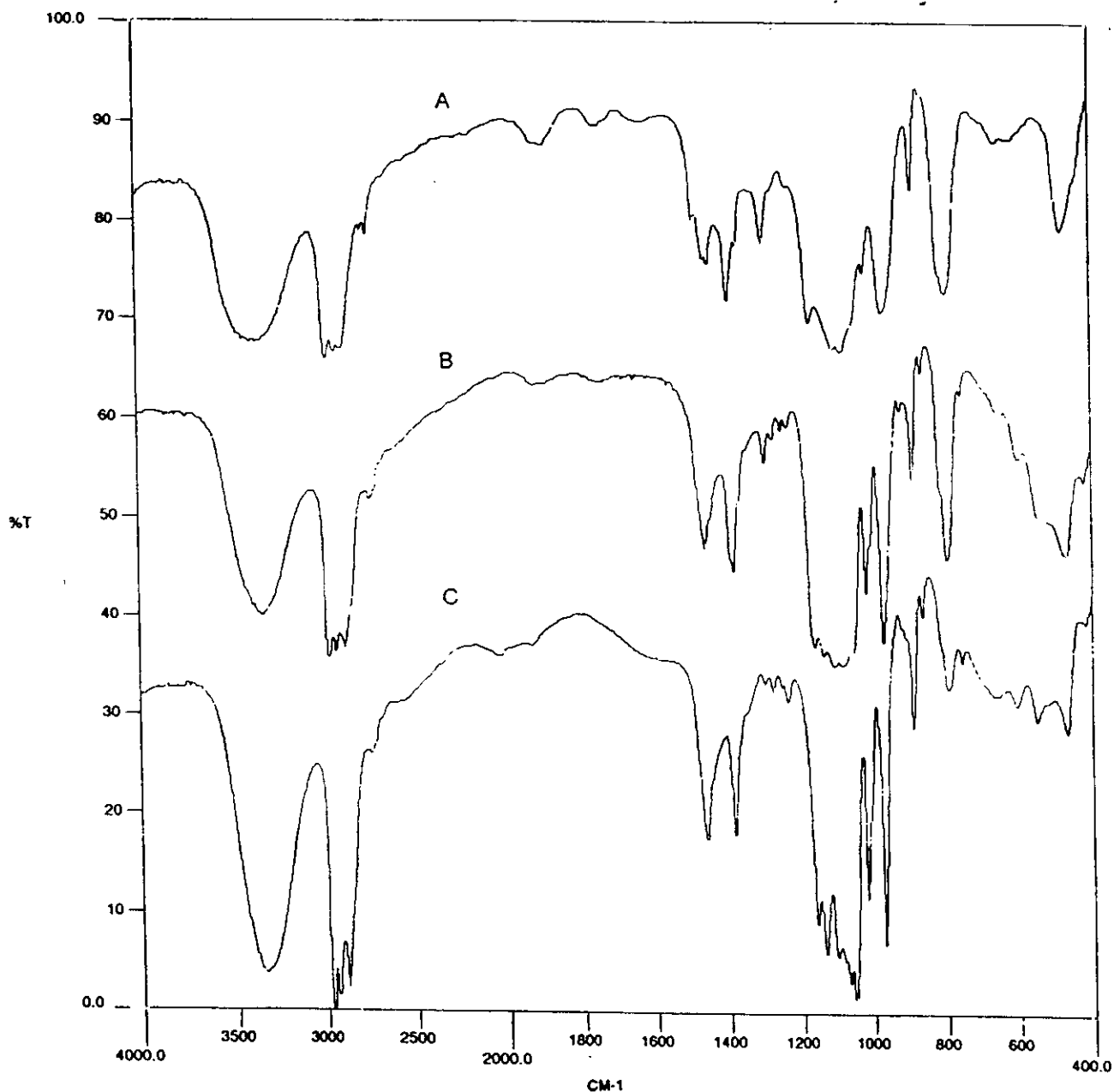


Figura 34.- Espectros infrarrojos correspondientes a las muestras originales de composiciones: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

El espectro infrarrojo de la relación molar 84/16 es prácticamente análogo al de la mezcla TEOS/etanol lo que es debido a la baja proporción de TPOZ presente en el medio, de forma que, cuando se produzca la hidrólisis, va a ser difícil poder observar la variación de las bandas correspondientes a este compuesto. En este espectro se observan claramente las bandas correspondientes a los alcoholes situadas alrededor de 3350 cm^{-1} las cuales son muy anchas, existe también un hombro que aparece a 1045 cm^{-1} así como la banda nítida a 883 cm^{-1} y además las correspondientes al TEOS, situadas a $1170, 1055, 1086, 965, 790, 472\text{ cm}^{-1}$, así como el hombro situado a 812 cm^{-1} . De todas formas en la zona comprendida entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se aprecia un ligero ensanchamiento con respecto al espectro del TEOS-etanol, lo que es debido a la presencia en el medio de TPOZ y propanol.

Cuando se observa el espectro infrarrojo de la relación molar 50/50 los cambios que se producen, además de estrecharse la banda de 3300 cm^{-1} , son el aumento en complejidad de la zona $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, por la presencia de las bandas correspondientes al TPOZ y propanol y, de igual forma, en la zona de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. En la zona de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ surgen más nítidamente las bandas situadas a 1132 cm^{-1} y el hombro que estaba situado a 1055 cm^{-1} , procedente del propanol, se muestra como una banda nítida. Como era de esperar, en la zona de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ surgen las bandas del TPOZ, situadas a 597 y 465 cm^{-1} , mientras que las bandas situadas a 549 y 504 cm^{-1} se muestran como hombros.

El espectro infrarrojo para la composición 25/75 aumenta más en complejidad, manteniéndose aproximadamente igual a los anteriores la zona comprendida entre 4000 y 2000 cm^{-1} . Sin embargo, la zona correspondiente al intervalo de frecuencias de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ muestra las características peculiares del espectro TPOZ-propanol pero de una forma más nítida. Se observa claramente como las bandas correspondientes al TPOZ, situadas a 1154 y 1132 cm^{-1} , se desdoblán perfectamente, y lo que antes eran dos bandas y un hombro ahora son tres bandas. En la zona entre 1100 y 1000 cm^{-1} el espectro que en la composición anterior se asemejaba al TEOS y etanol, se aproxima ahora al espectro del propanol. La banda correspondiente al TEOS situada a 965 cm^{-1} disminuye en intensidad y, en gran medida, en anchura. La banda situada a 965 cm^{-1} prácticamente desaparece surgiendo ahora la banda correspondiente al propanol situada a 970 cm^{-1} .

En la zona comprendida entre 800 y 400 cm^{-1} se aprecia como se corresponde con el espectro del TPOZ aunque no tan nítidamente, debido probablemente a la pequeña cantidad de muestra utilizada en la realización del espectro infrarrojo, si bien aparecen las bandas situadas a $590, 549, 504$ y 465 cm^{-1} . También se observa un aumento en anchura debido a la presencia del propanol en el medio. Al igual que ocurría con la banda de 965 cm^{-1} , la banda

correspondiente al TEOS situada a 790 cm^{-1} pierde una gran parte de su intensidad mostrándose de una forma difusa el hombro situado a 812 cm^{-1} .

En la figura 35 se muestran los espectros infrarrojos cuando la adición de la disolución hidrolizante es del 2%.

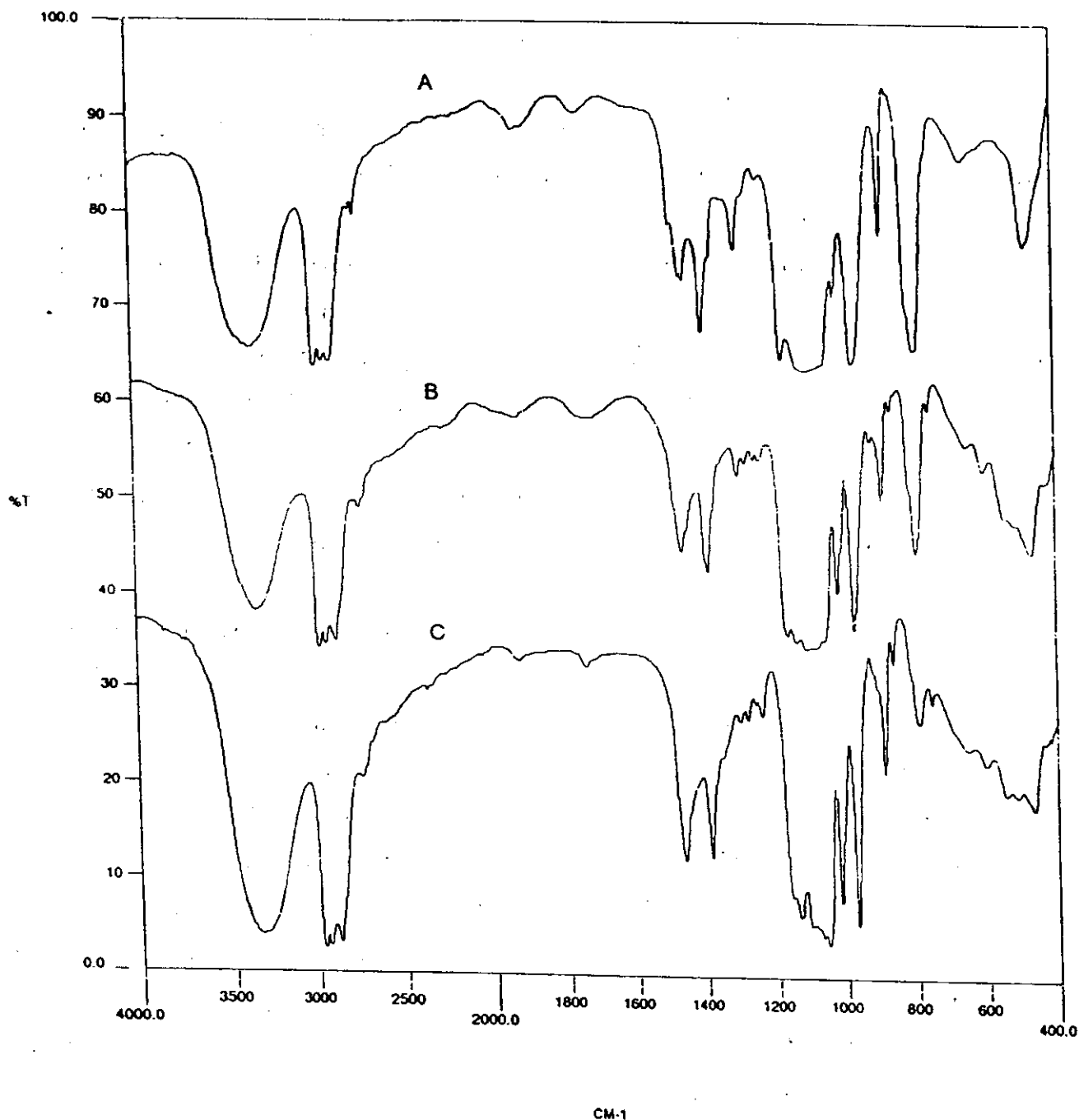


Figura 35.- Espectros infrarrojos correspondientes al período de adición del 2% para las muestras de composiciones: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

No se aprecia ningún cambio importante en los espectros correspondientes a las relaciones molares 84/16, 50/50 y para la relación 25/75 el cambio es mínimo, únicamente se

observa una disminución de la banda situada a 1154 cm^{-1} , correspondiente al TPOZ, de forma que puede decirse que todo el agua adicionada se utiliza en el proceso de hidrólisis del TPOZ. Sin embargo, la zona comprendida entre 800 y 400 cm^{-1} mantiene prácticamente su forma original.

En la figura 36 se muestran los espectros infrarrojos para la adición del 5%.

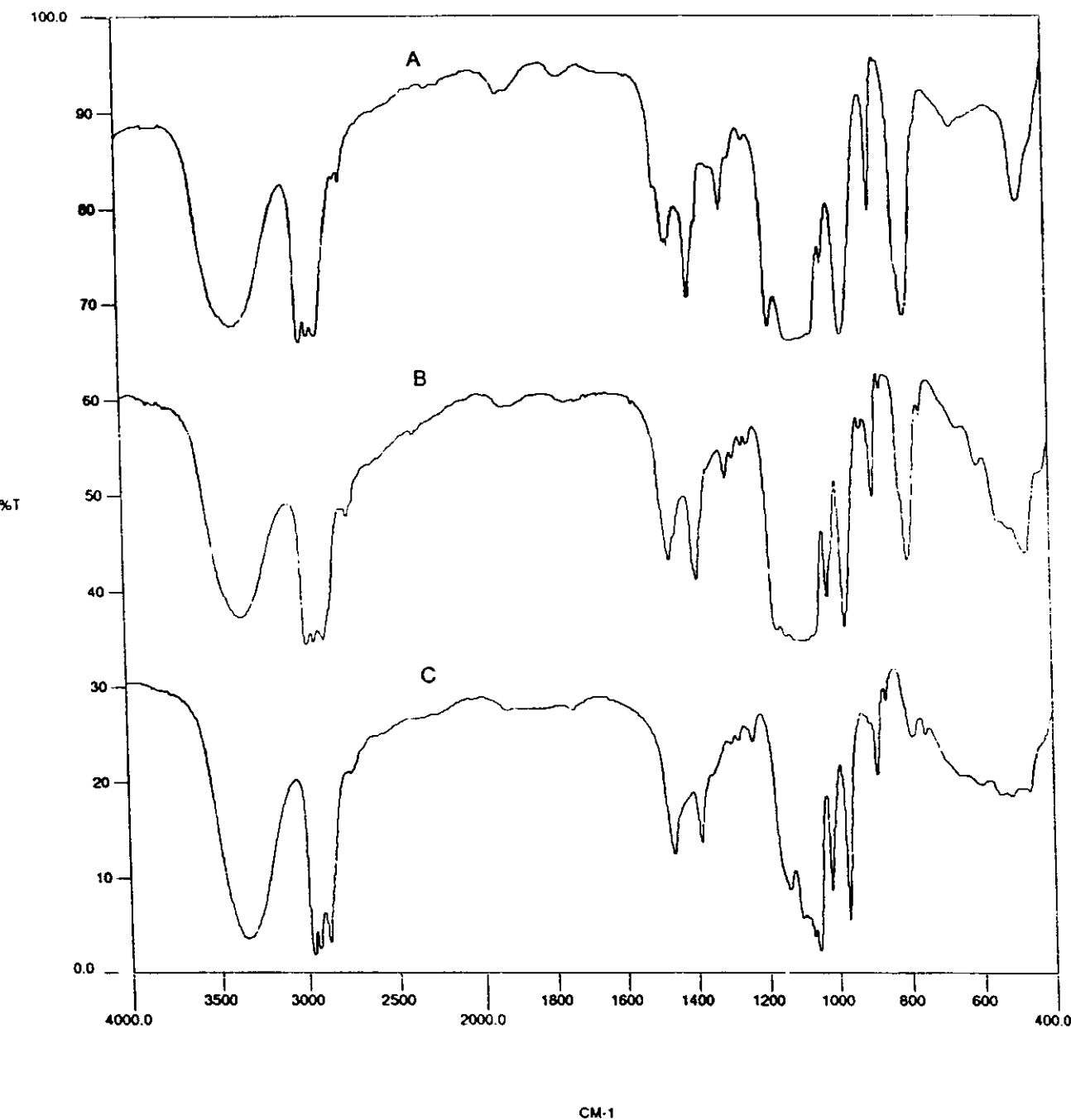


Figura 36.- Espectros infrarrojos correspondientes al período de adición del 5% para las muestras de composiciones: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

Al igual que lo comentado anteriormente, para las composiciones 84/16 y 50/50 sus espectros no se modifican apreciablemente, pero si lo hace el espectro infrarrojo de composición 25/75. En este último espectro se observa una gran disminución de las bandas situadas a 1132

y 1154 cm^{-1} lo que indica que la hidrólisis del TPOZ es bastante rápida, ocurriendo lo mismo en la zona de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, donde las bandas de este compuesto pierden su nitidez. Esta zona aumenta considerablemente en anchura debido a la presencia de una mayor cantidad de propanol en el medio.

La zona comprendida entre 4000 y 2000 cm^{-1} mantiene su forma debido a que todavía no existe bastante cantidad de compuestos hidrolizados como para producir una gran modificación en las bandas situadas en dicha zona.

En la figura 37 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a la adición del 10%.

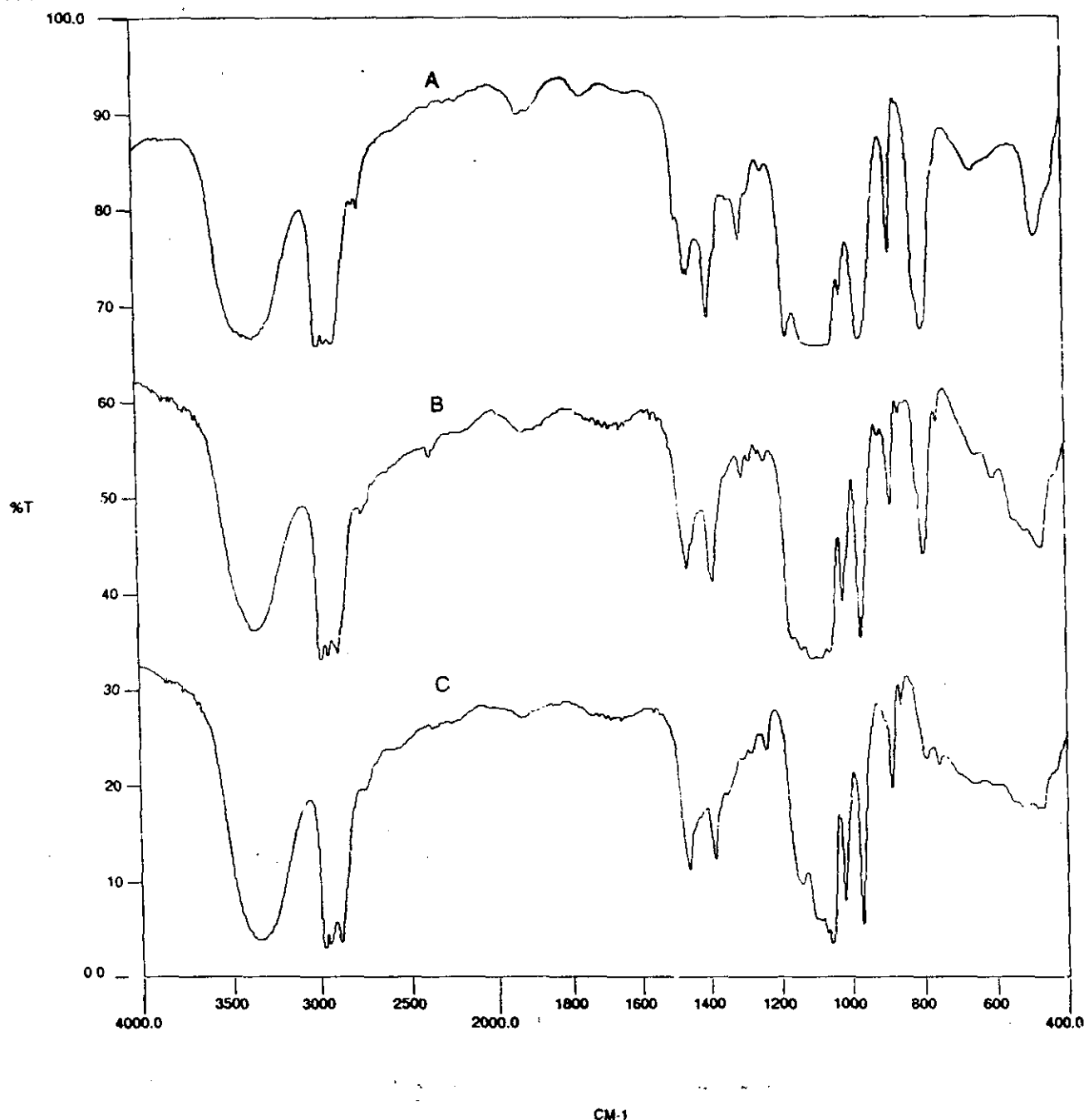


Figura 37.- Espectros infrarrojos correspondientes al período de adición del 10% para las muestras de composiciones: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

El espectro infrarrojo de la composición 84/16 se mantiene aproximadamente constante, pero ahora para la relación 50/50 se aprecia una ligera disminución de las bandas situadas a 1132 y 1104 cm^{-1} . El espectro infrarrojo para la composición 25/75 muestra ya una gran disminución en las bandas situadas alrededor de 1200 cm^{-1} , apareciendo un hombro en la zona de 3700 cm^{-1} correspondiente a los grupos Zr-OH y una sucesiva pérdida de nitidez en la zona de 800-400 cm^{-1} .

En la figura 38 se muestran los espectros infrarrojos para los porcentajes de adición del 35%.

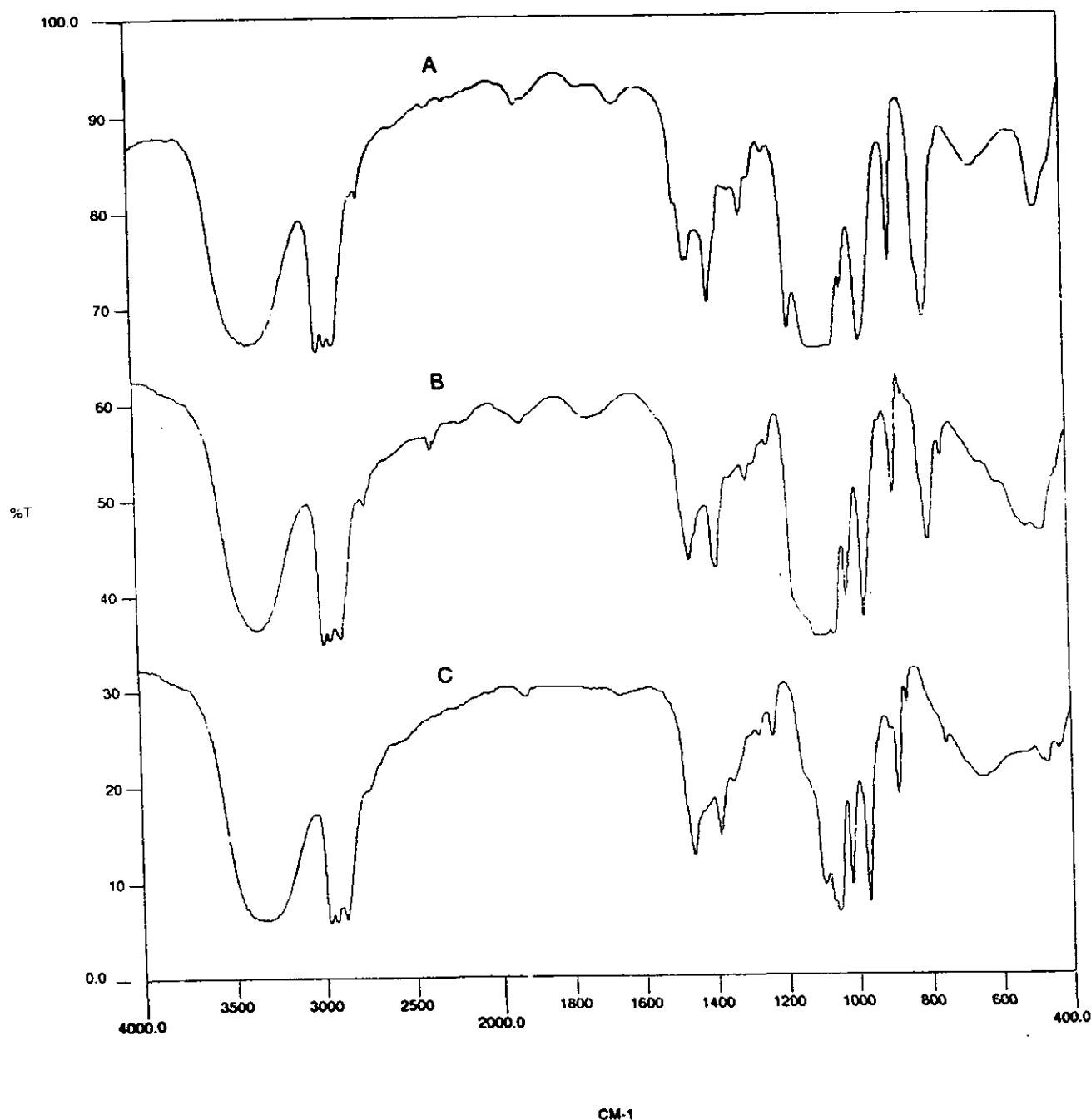


Figura 38.- Espectros infrarrojos correspondientes al período de adición del 35% para las muestras de composiciones: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

La única diferencia existente en la relación molar 84/16 es el aumento de la banda situada a 3500 cm^{-1} , debido a la formación de especies Si-OH además, lógicamente, de los Zr-OH, puesto que el TPOZ es el compuesto que más fácilmente se hidroliza.

Las características fundamentales del espectro infrarrojo de relación molar 50/50 son la aparición de un hombro a 3750 cm^{-1} así como la disminución de las bandas situadas a 1154 y 1132 cm^{-1} correspondientes al TPOZ. También se produce una modificación apreciable en la zona de 500 cm^{-1} donde las bandas, que anteriormente aparecían como nítidas, ahora aparecen como hombros a consecuencia de la hidrólisis así como del ensanchamiento producido, en esta zona, por las deformaciones OH procedentes del etanol y propanol.

Para la composición 25/75, el espectro infrarrojo es prácticamente idéntico al del propanol tanto en la zona comprendida entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, como en la zona de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, si bien en esta última zona aparece, además, una banda nítida situada a 423 cm^{-1} correspondiente al TPOZ, lo que indica que éste no se encuentra hidrolizado en su totalidad. Se sigue observando un aumento paulatino en la zona de 3500 cm^{-1} .

Cuando la adición es del 50%, figura 39, el espectro infrarrojo correspondiente a la composición 84/16 comienza a variar de una forma sustancial, de forma que la banda de 3500 cm^{-1} ya se ha ensanchado lo suficiente como para enmascarar aproximadamente a la mitad de las bandas situadas por debajo de 3000 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión C-H. La zona comprendida entre 1200 y 1000 cm^{-1} comienza a ensancharse por la formación de enlaces Si-O-Si y, probablemente, lo que sea más importante es el aumento en la anchura de la banda situada a 970 cm^{-1} , atribuida a la formación de especies Si-OH. Las restantes bandas, aproximadamente mantienen su forma.

El espectro infrarrojo del gel 50/50 muestra, en la zona de 3700 cm^{-1} , un hombro más pronunciado, y en la zona de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ tiene lugar la disminución, en intensidad, de las bandas del TPOZ. En la zona comprendida entre 800 y 400 cm^{-1} se produce un aumento de la intensidad a consecuencia de la adición de etanol y propanol así como la generación de estos dos compuestos durante la reacción.

Por su parte, el espectro infrarrojo para la composición 25/75 es prácticamente análogo al anteriormente comentado si bien es cierto que surge una diferencia, no muy evidente pero de una gran importancia, que es la aparición de una pequeña banda situada a 1634 cm^{-1} correspondiente, como se sabe, a la vibración de flexión de los grupos OH de agua molecular. Esto indica que el TPOZ se encuentra totalmente hidrolizado. Sin embargo, no se sabe si el TEOS lo está puesto que, como la relación molar es baja, las contribuciones de sus bandas, al

espectro total, son pequeñas, pero, es de suponer que si el TPOZ se encuentra totalmente hidrolizado, el TEOS comienza ya a hidrolizarse.

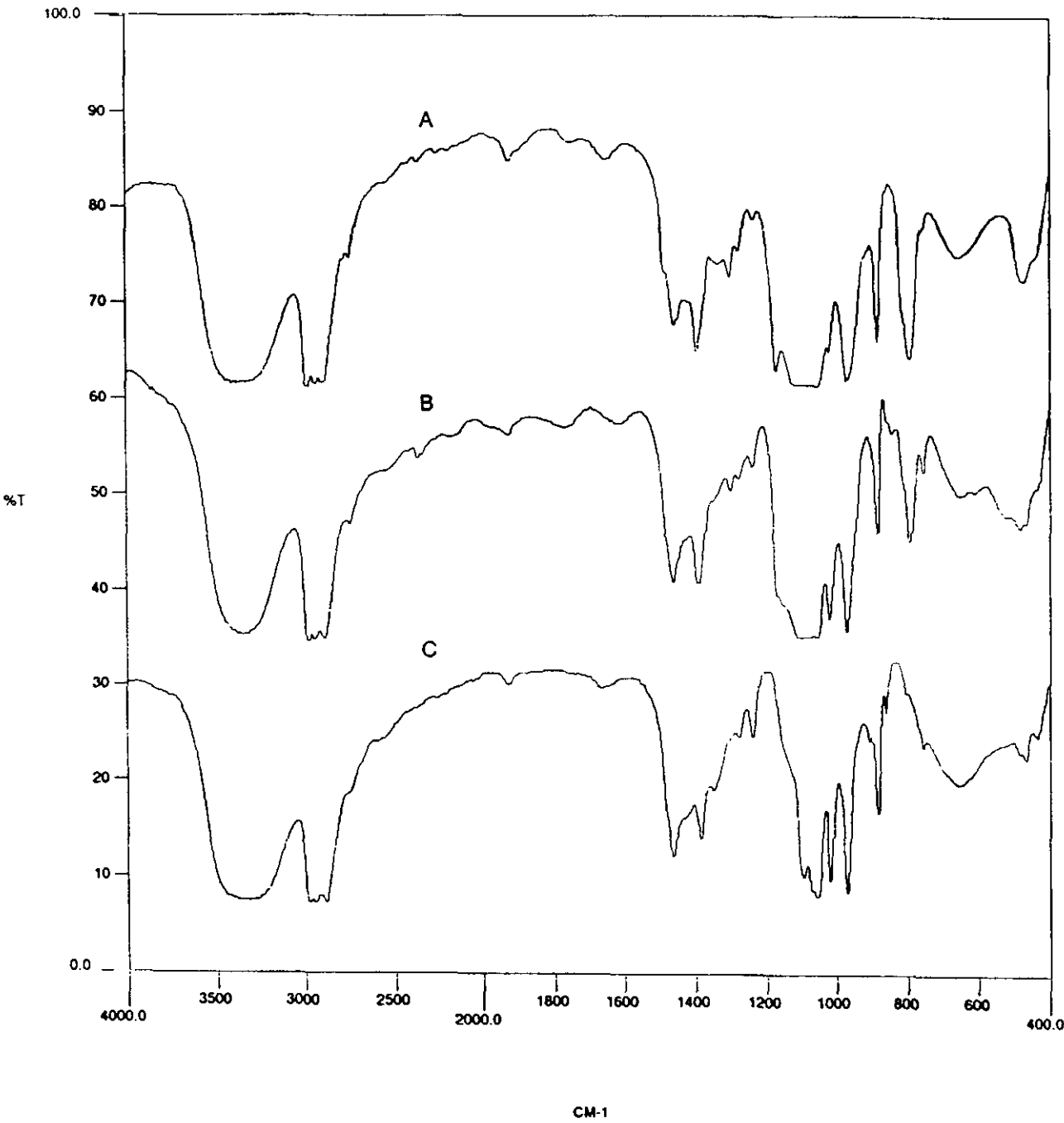


Figura 39.- Espectros infrarrojos correspondientes al período de adición del 50% para las muestras de composiciones: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

En la figura 40 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes al 70% de adición. La muestra de composición 84/16 no ha sufrido una gran transformación con respecto al espectro infrarrojo correspondiente al 50% de adición indicando que la hidrólisis y policondensación del TEOS es bastante lenta. La anchura de la banda centrada sobre los 3500 cm^{-1} aumenta ligeramente y siguen observándose muy claramente las vibraciones de tensión de los grupos C-H.

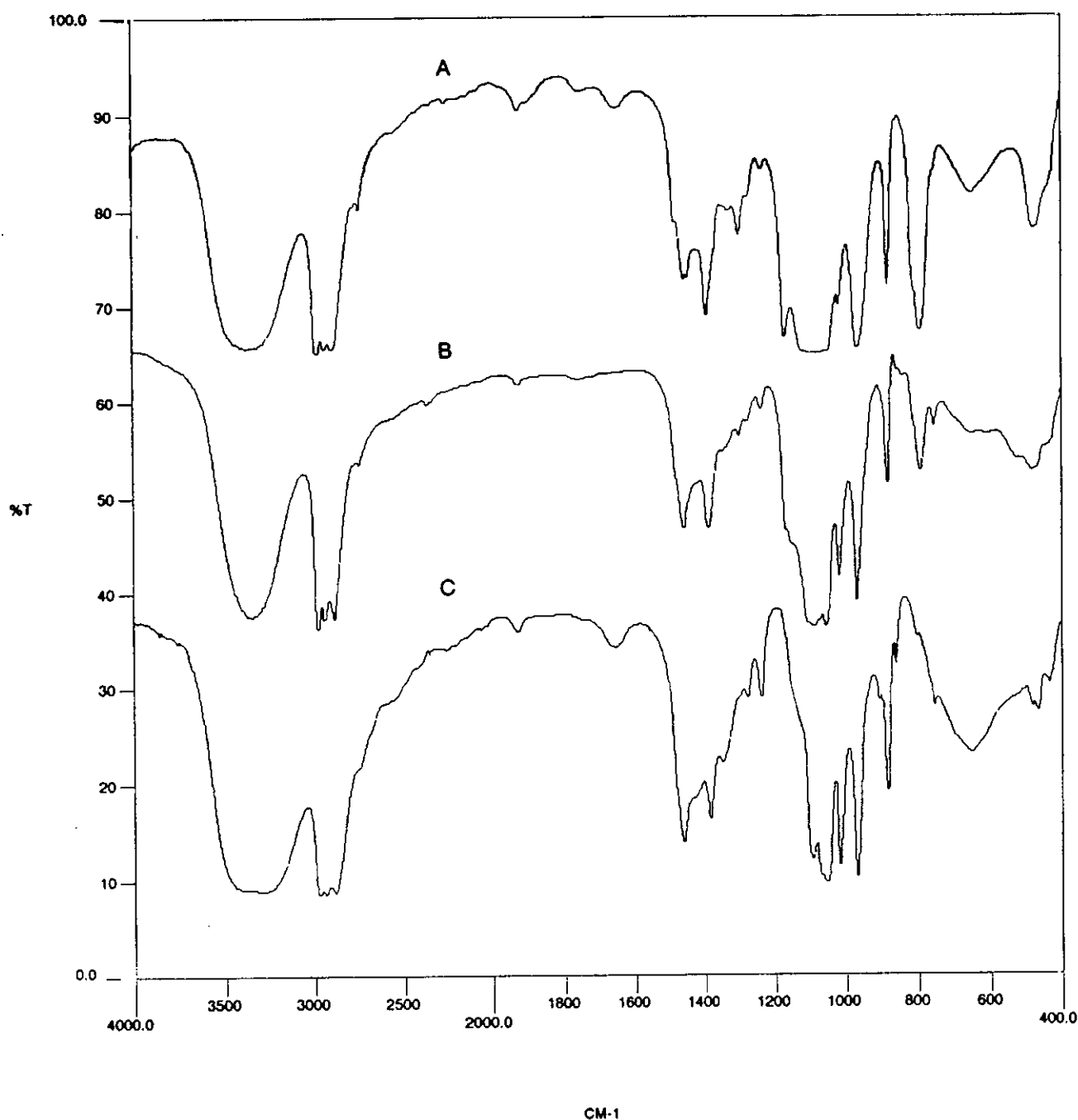


Figura 40.- Espectros infrarrojos correspondientes al período de adición del 70% para las muestras de composiciones: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

De igual forma sucede en la zona comprendida entre 1200 y 1000 cm^{-1} , es decir, se aprecia un ligero incremento en la anchura producto de una pequeña policondensación de los grupos Si-OH. Sigue observándose con gran nitidez la banda situada a 1173 cm^{-1} que indica la extensión de la hidrólisis del TEOS.

La banda situada a 790 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de tensión simétrica SiO_4 , parece perder intensidad, si bien es cierto que puede ser a consecuencia del ensanchamiento de las bandas situadas alrededor de 1200 y por debajo de 700 cm^{-1} , correspondientes a los alcoholes. De todas formas, puede apreciarse con gran claridad el hombro situado a 813 cm^{-1} .

Sin embargo, para la composición 50/50 la única diferencia a reseñar es la disminución paulatina de las bandas situadas 1152 y 1134 cm^{-1} , correspondientes al TPOZ, no observándose un ensanchamiento en ninguna zona.

Para la composición 25/75 el espectro infrarrojo es prácticamente análogo al anterior, mostrando las características del espectro infrarrojo del propanol en la zona comprendida entre 1200 y 400 cm^{-1} . Pero existe, en la zona de 3500 cm^{-1} un cambio mayor en la anchura de las bandas. Este cambio es consecuencia de dos motivos: el primero de ellos es debido a la hidrólisis del TEOS, el cual es de pequeña intensidad, y el segundo, probablemente el más importante, es que sea debido a la adición de la mezcla hidrolizante, puesto que ésta contiene una gran cantidad de agua. Por tanto estos dos hechos pueden producir el aumento en la anchura de las bandas situadas a 3500 cm^{-1} .

Esto también se corrobora como consecuencia del aumento en intensidad de la banda situada 1630 cm^{-1} , indicando que prácticamente todo el agua que se adiciona a la solución se mantiene en su mayor parte como tal, es decir, agua molecular.

Cuando la adición llega al 90%, figura 41, se aprecian pocos cambios en el espectro infrarrojo de la muestra 84/16. A la ya comentada anchura de las bandas situadas a 3500 cm^{-1} y 800-400 cm^{-1} , se aprecia claramente una ligera disminución en la banda situada a 970 cm^{-1} . Esta disminución es consecuencia de la pérdida de intensidad, por la hidrólisis, de la vibración de balanceo del grupo CH_2 del TEOS, ya comentada, y un ensanchamiento originado por los grupos Si-OH. Además se aprecia como comienza a surgir en gran medida la banda situada a 1630 cm^{-1} correspondiente a agua libre. También tiene lugar un aumento en la anchura de la zona 1200-1000 cm^{-1} .

Por su parte en la composición 50/50 siguen disminuyendo las bandas situadas a 1154 y 1132 cm^{-1} del TPOZ y se observa un aumento considerable de la banda situada a aproximadamente 650 cm^{-1} , banda que se corresponde con las bandas características del etanol situada a 687 cm^{-1} y del propanol a 638 cm^{-1} .

Por lo que respecta a la composición 25/75 únicamente puede decirse que sigue aumentando la intensidad relativa de la banda situada a 1630cm^{-1} , la zona $1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ es idéntica al del propanol y también aumenta ligeramente la banda situada a 3500 cm^{-1} .

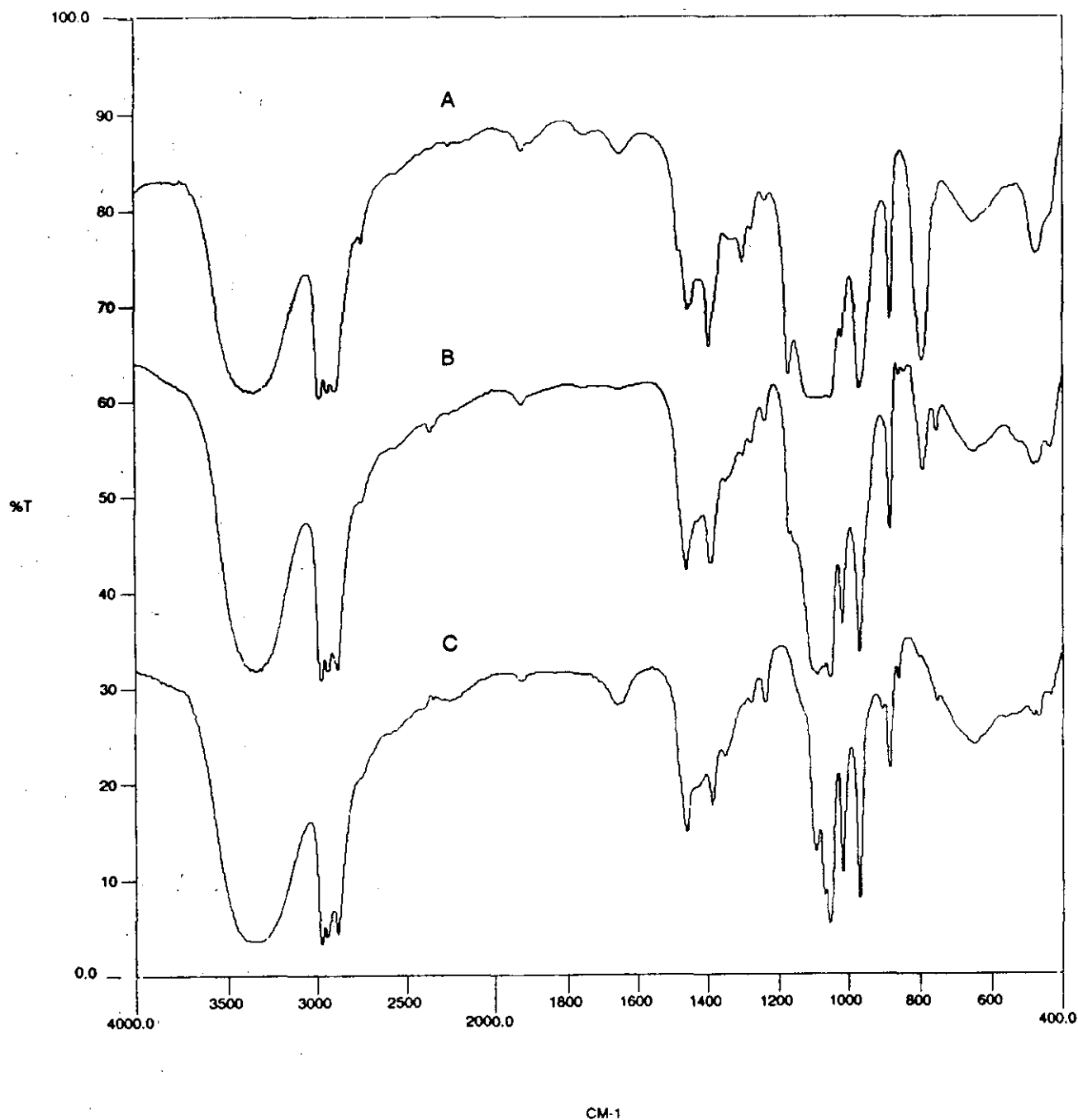


Figura 41.- Espectros infrarrojos correspondientes al período de adición del 90% para las muestras de composiciones: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

En la figura 42 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a la adición total de la mezcla agua-etanol-propanol sobre la disolución a hidrolizar.

El espectro infrarrojo de la relación molar 84/16 mantiene su forma aumentando ligeramente la banda situada 1630 cm^{-1} . La relación 50/50 muestra un espectro infrarrojo igual al correspondiente a la anterior adición y en lo concerniente a la relación 25/75 se observa que aumenta la anchura de la banda situada a 3500 cm^{-1} .

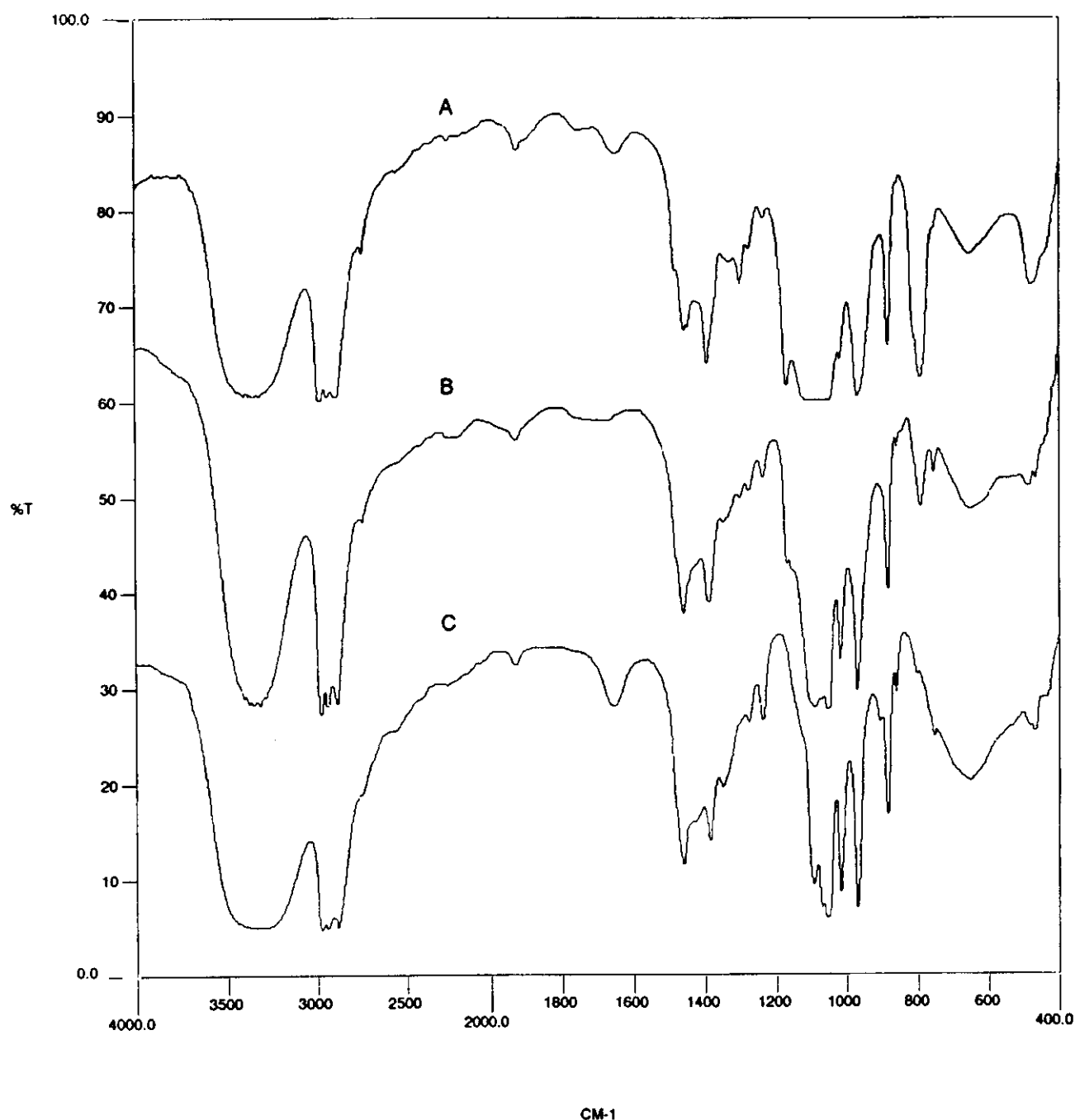


Figura 42.- Espectros infrarrojos correspondientes al período de adición del 100% para las muestras de composiciones: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

Sin embargo, existe una característica muy importante en los espectros infrarrojos correspondientes a la relación 50/50. Esta característica es la no aparición de la banda situada a 1630 cm^{-1} , en ninguna de las muestras estudiadas, así como un incremento en la anchura de las bandas comprendidas entre 1200 y 1000 cm^{-1} ; por otro lado no se aprecia un aumento en la banda situada a 3500 cm^{-1} . Esto puede explicarse de forma que como la relación es la misma, el agua adicionada se utiliza en igual medida para hidrolizar el TEOS y TPOZ y aunque la velocidad de hidrólisis del TPOZ es mayor esto no implica que no se hidrolice el TEOS.

IV.1.4.- ANALISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE ADICIÓN DE AGUA AL TEOS.

Todos los estudios realizados sobre el proceso de hidrólisis del TEOS se han llevado a cabo mediante diferentes técnicas como son la espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (45,46,48), espectroscopía Raman (43), resonancia magnética nuclear (153), etc.. Sin embargo, los estudios llevados a cabo mediante espectroscopía infrarroja únicamente intentan dar una explicación a la hidrólisis del TEOS bajo la suposición de que un cambio en la forma del espectro implica un cambio en la estructura de la molécula debido a la hidrólisis. A continuación se intentará explicar el proceso de adición de agua de hidrólisis, éste ha sido seguido mediante el tratamiento matemático de deconvolución gaussiana del espectro experimental intentando justificar las asignaciones realizadas así como comentar las asignaciones hechas por otros autores.

El estudio de la etapa de adición se llevará a cabo, tanto en este apartado como en todos los siguientes en los que se trate de la deconvolución gaussiana, dividiendo el espectro experimental en tres zonas de análisis. La primera de ellas será la situada en el intervalo de frecuencias de $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, la segunda entre $2000 - 860 \text{ cm}^{-1}$ y la tercera y última entre $860 - 400 \text{ cm}^{-1}$.



ZONA 4000-2000 cm^{-1} .

El espectro infrarrojo del TEOS muestra como característica fundamental la ausencia de bandas nítidas en el intervalo de frecuencias de 4000 a 3000 cm^{-1} , indicando que dicho compuesto no se encuentra hidrolizado ni posee alcohol en disolución. Únicamente presenta las bandas correspondientes a las tensiones C-H por debajo de los 3000 cm^{-1} . Por su parte, el etanol, además de presentar estas bandas, muestra una banda muy ancha correspondiente a la vibración de tensión O-H situada alrededor de 3360 cm^{-1} . Es de tener en cuenta que únicamente presenta una banda cuando el espectro infrarrojo se realiza con poca muestra, presentando dos bandas cuando se realiza con mayor cantidad. En la aplicación de la deconvolución gaussiana siempre se ha tenido en cuenta que el etanol presenta sólo la banda comentada anteriormente.

A partir de la deconvolución gaussiana realizada sobre la muestra cuando la adición de la mezcla agua+etanol es de prácticamente del 100%, se obtienen una nueva serie de bandas respecto del espectro infrarrojo original cuya asignación (154-156) se muestra en la Tabla XI.

Por tanto es de esperar que a medida que se adiciona la mezcla de agua-etanol estas **bandas se originen en un principio y que posteriormente vayan modificándose informando sobre cómo tiene lugar el proceso de hidrólisis.**

TABLA XI
Frecuencia y asignación de las bandas.

Frecuencia(cm^{-1})	Asignación
3730	Tensión O-H de grupos Si-OH libres.
3630	Tensión O-H provenientes de grupos Si-OH unidos por puente de hidrógeno.
3535	Tensión O-H unidos por puente de hidrógeno a moléculas de agua.
3400-3500	Tensión agua molecular.
3360	Tensión O-H en alcoholes.
3225	Tensión OH de agua unida mediante puente de hidrógeno a otra molécula de agua.
3115	Agua condensada capilarmente o bien zonas en las cuales la concentración de agua es muy elevada.

En la figura 43 se muestran las evoluciones presentadas por las bandas situadas a 3730, 3630, 3535 y 3455 cm^{-1} .

La solución a hidrolizar está formada por TEOS y etanol y, en consecuencia, únicamente existirán grupos Si-O-Et que generarán grupos Si-OH libres produciendo el incremento de la banda de 3730 cm^{-1} . Como puede comprobarse dicho incremento se hace máximo al 20% de adición y a partir de aquí la banda disminuye en intensidad, lo que es consecuencia de la unión de los grupos Si-OH, bien con otros grupos Si-OH o bien con moléculas de agua por puente de hidrógeno. Sin embargo, esta disminución no es muy acusada y no se anula, lo que indica que una vez finalizado el proceso de adición todavía queda una gran proporción de estos grupos que se mantienen, como se verá posteriormente, incluso cuando la solución ha gelificado totalmente y lo que es más importante todavía, estos grupos se observan en estado sólido cuando se realiza el tratamiento térmico.

La tendencia que presenta la banda situada a 3630 cm^{-1} , correspondiente a la vibración O-H de grupos Si-OH unidos por puente de hidrógeno a otros grupos Si-OH, es a incrementarse continuamente hasta finalizar el proceso de adición sufriendo un mayor aumento hasta el 20%.

Por tanto, cuando se produce la ruptura de dos enlaces Si-O-Et los grupos Si-OH formados tienden a unirse rápidamente por puente de hidrógeno. El incremento se hace menor a partir de este porcentaje debido a la menor concentración de especies sin hidrolizar.

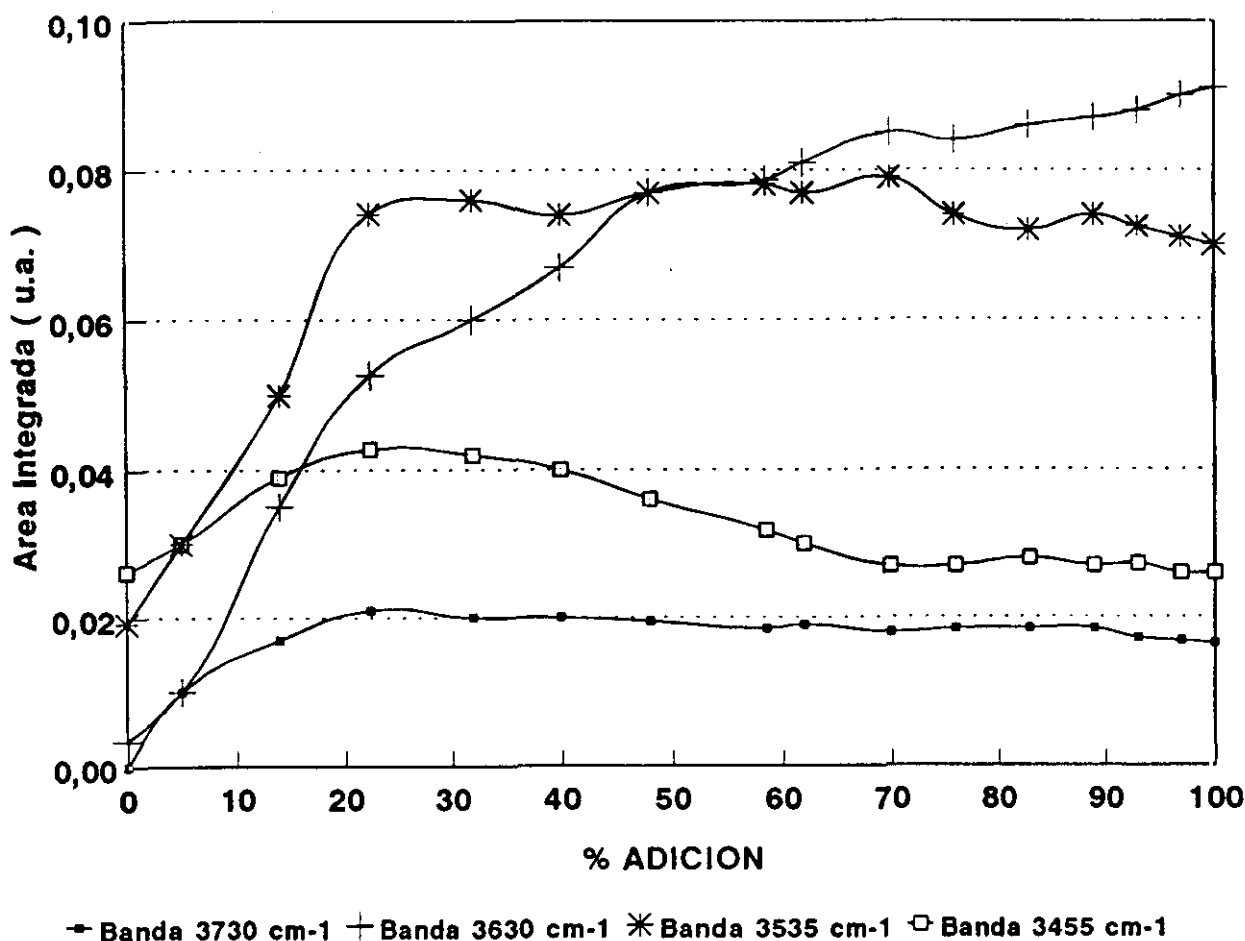


Figura 43.- Evolución de las bandas situadas 3730, 3630, 3535 y 3455 cm⁻¹ durante la etapa de adición para el sol de TEOS.

La intensidad de la banda situada a 3535 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de tensión de grupos OH unidos por puente de hidrógeno a agua molecular, al igual que las bandas comentadas anteriormente, aumenta rápidamente hasta el 20% de adición para luego estabilizarse e incluso disminuir ligeramente. La evolución es bastante similar a la banda de 3730 cm⁻¹. Por tanto, implica que los grupos Si-OH no tienden a permanecer aislados. Debido a la alta electronegatividad que presenta el oxígeno, el átomo de hidrógeno se encuentra con un gran exceso de carga positiva que tiende a compensarlo rápidamente por la unión a los átomos de oxígeno del agua molecular. Esto mismo sucede en el caso de la unión de dos grupos Si-OH por puente de hidrógeno. La estabilización que presenta la banda es consecuencia, como se había comentado anteriormente, de la menor concentración de enlaces a hidrolizar.

Según lo visto hasta ahora se concluye que no todo el agua adicionada se utiliza para hidrolizar enlaces, sino que una gran parte se utiliza en la unión a los enlaces Si-OH.

La intensidad que muestra la banda situada a 3455 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de agua libre molecular, en primer lugar decir que es muy pequeña y prácticamente decrece durante el transcurso del proceso de adición. Por tanto, todo el agua adicionada se utiliza en la hidrólisis y en la unión por puente de hidrógeno a grupos Si-OH, no permaneciendo en estado libre. Hay que indicar que la tendencia que presenta el agua es a unirse con ella misma por puente de hidrógeno como se comentará posteriormente.

En la figura 44 se muestran las tendencias experimentadas por las bandas situadas a 3360, 3225 y 3115 cm^{-1} .

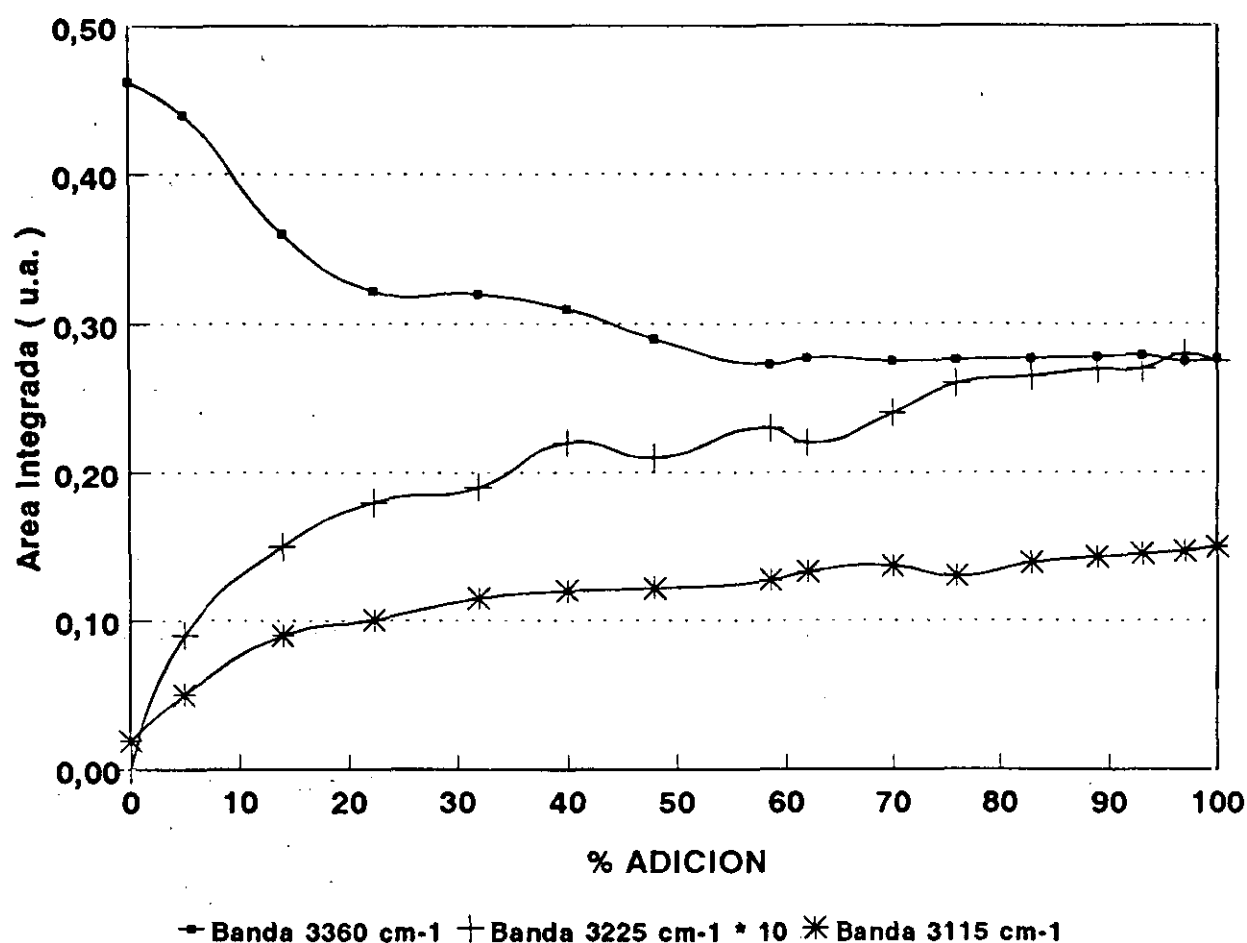


Figura 44.- Evolución de las bandas situadas 3360, 3225 y 3115 cm^{-1} durante la etapa de adición para el sol de TEOS.

El cambio que se produce en la banda de 3360 cm^{-1} está determinado por dos factores. El primero de ellos es el proceso de hidrólisis, ya que como consecuencia de la ruptura de los enlaces Si-O-Et se genera en el medio etanol, en la misma proporción que grupos Si-OH, y el segundo factor es debido a la introducción en la solución de etanol proveniente de la mezcla

hidrolizante. Por tanto, el cambio que experimenta esta banda es la suma de ambas contribuciones. Como puede apreciarse en la figura 44, el aumento que tiene lugar en la banda es muy acusado en los primeros momentos de la adición, como consecuencia de la gran concentración de TEOS existente en el medio, con lo que prácticamente todo el agua adicionada produce su hidrólisis. Pero, al igual que sucedía con las bandas anteriores, la tendencia de la banda, después de aproximadamente el 20% de adición, es a incrementarse ligeramente, debido a que el TEOS en medio ácido es un compuesto de hidrólisis lenta, estando favorecido el proceso de policondensación, y por lo tanto la cantidad de etanol total prácticamente será la aportada por la mezcla hidrolizante. También puede ocurrir que como lo que se mide es el área encerrada por la banda situada a esta frecuencia y el área es función de la concentración de la especie, es posible que llegado un momento esta concentración sea tan elevada que no se cumpla la ley de Lambert-Beer, desviándose de la linealidad.

La banda situada a 3225 cm^{-1} , atribuida a agua molecular unida por puente de hidrógeno a ella, misma no existe en la deconvolución original. En primer lugar es importante decir que la intensidad de esta banda es bastante pequeña incluso al final de la adición, por tanto la presencia de agua libre es escasa. De todas formas en los primeros momentos de la adición tiende a aumentar rápidamente para luego incrementarse de una forma paulatina. Este incremento inicial implica que no todo el agua hidroliza el TEOS, aunque sí en su mayor parte.

La tendencia mostrada por la banda situada a 3115 cm^{-1} , característica de agua condensada capilarmente, es a incrementarse continuamente, adquiriendo una gran intensidad como consecuencia de la gran relación molar agua/TEOS utilizada. Al igual que ocurre con la banda correspondiente a los alcoholes, la evolución muestra una disminución relativa de la intensidad como consecuencia de la desviación de la linealidad que se produce en la ley de Lambert-Beer para altas concentraciones.

En la figura 45 se muestran las evoluciones de las bandas correspondientes a las tensiones C-H. El aumento de estas bandas es pequeño, como consecuencia de la adición de alcohol a partir de la solución hidrolizante ya que estas especies no se forman en el proceso de hidrólisis. Únicamente se genera etanol y estos enlaces ya se encuentran presentes en el TEOS.

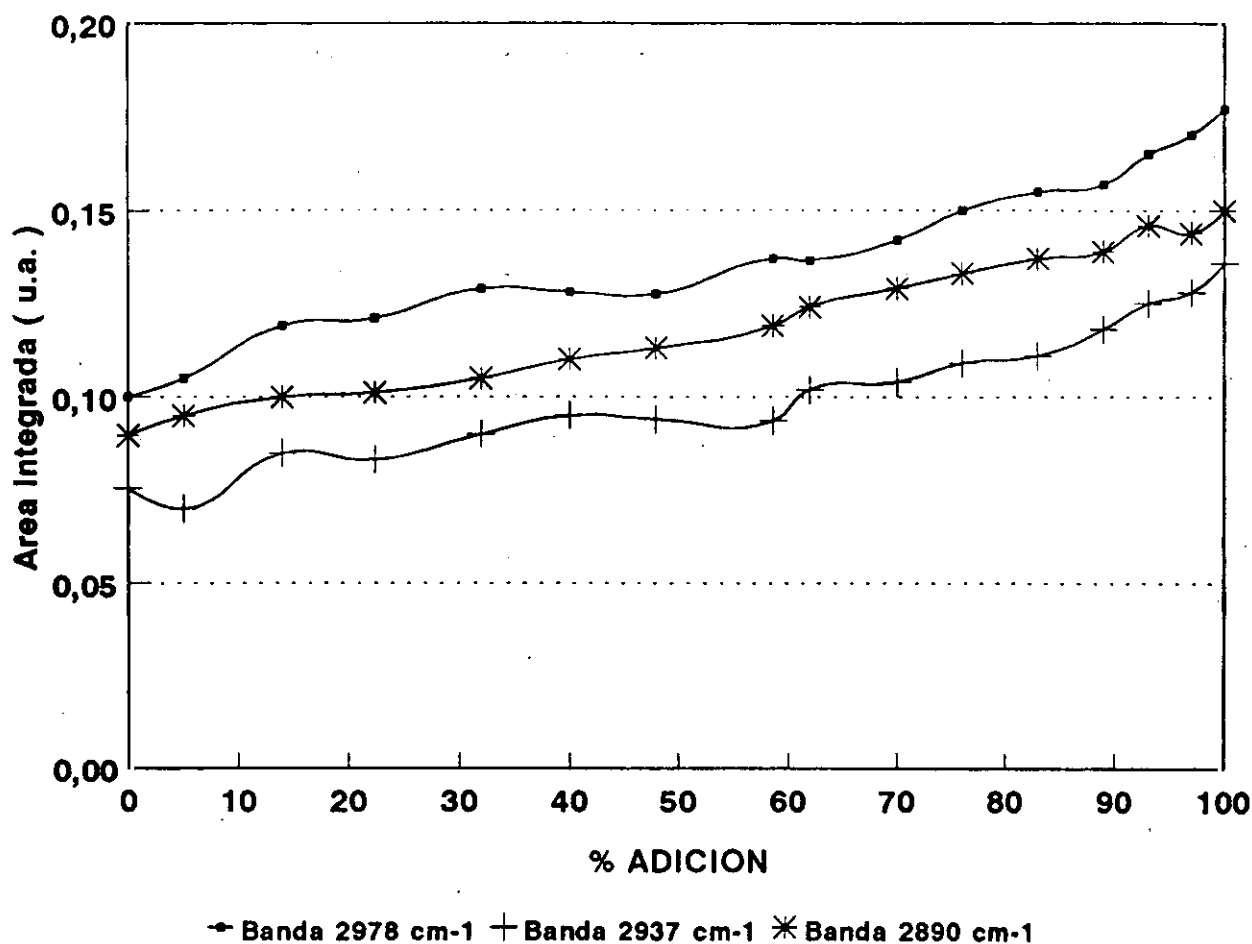


Figura 45.- Evolución de las bandas situadas a 2980, 2937 y 2870 cm^{-1} durante la etapa de adición para el sol de TEOS.

ZONA 1250 - 850 cm^{-1}

En la zona comprendida entre 1250 y 850 cm^{-1} la deconvolución gaussiana del espectro infrarrojo del TEOS proporciona las bandas expuestas en la Tabla XII.

TABLA XII
Frecuencia y asignación de las bandas más importantes.

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
1172	CH_3 -rock TEOS
1145	desconocida
1126	desconocida
1116	C-O t. asim. TEOS
1078	C-O t. asim. TEOS
1049	C-O t. asim. EtOH
965	CH_3 rock TEOS

En esta zona tienen lugar las tensiones antisimétricas procedentes tanto del TEOS como del etanol, así como el modo de balanceo del grupo CH₃ que indica en gran medida el desarrollo de la hidrólisis del TEOS.

En la figura 46 se muestra la variación de las bandas situadas a 1172, 1116 y 1078 cm⁻¹.

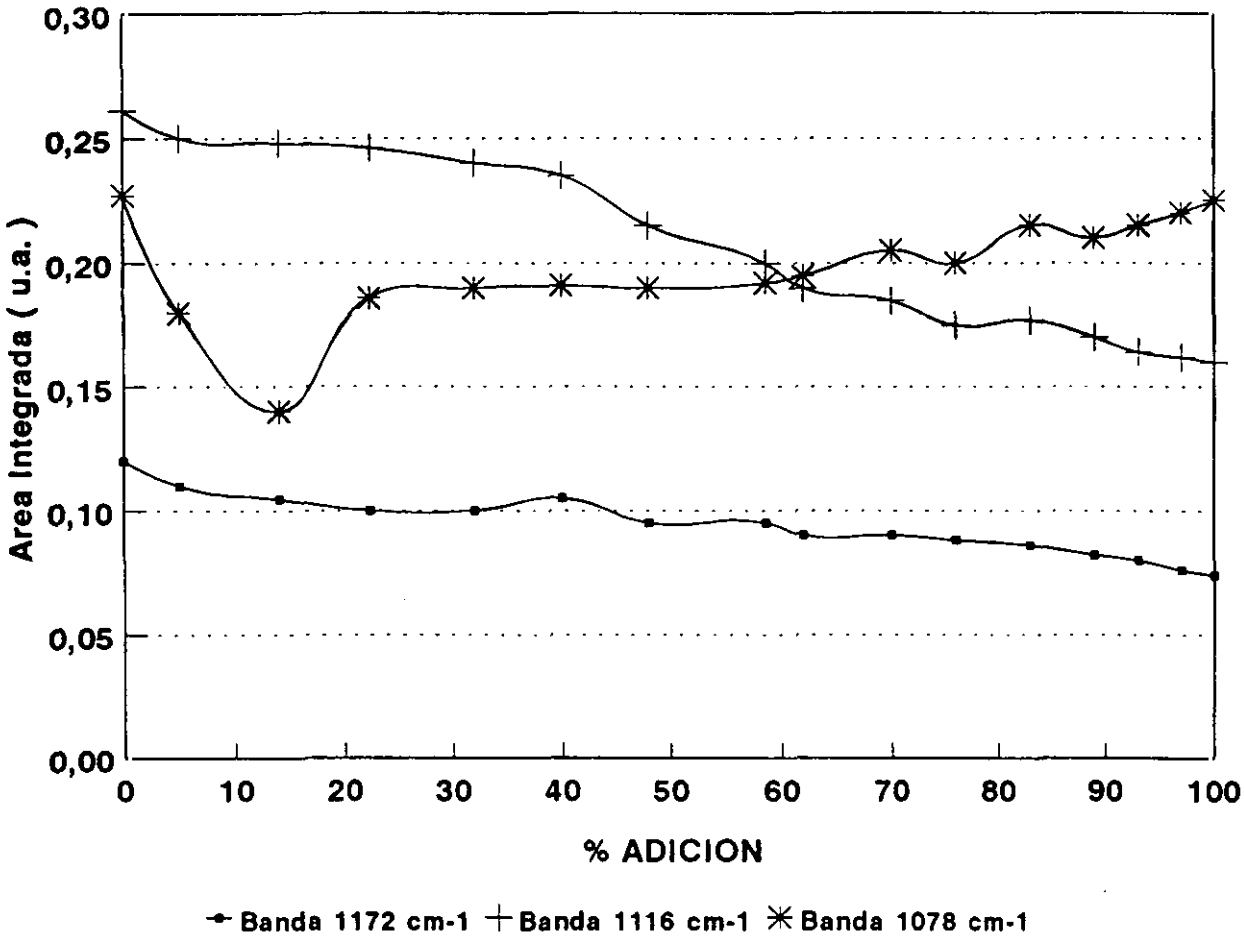


Figura 46.- Evolución de las bandas situadas 1172, 1116 y 1078 cm⁻¹ durante la etapa de adición para el sol de TEOS.

Según la asignación anterior, a medida que se produce la hidrólisis del TEOS, dicha banda debería ir desapareciendo por la ruptura de los enlaces O-Et generándose etanol en el medio. Esta banda se mantiene incluso en el estado gel. Esto quiere decir que la anterior asignación probablemente no sea la más correcta. Una mejor asignación sería la correspondiente a la componente óptica longitudinal (modo LO) de la tensión asimétrica Si-O. Según la bibliografía esta banda está asociada con la componente óptica transversal, modo TO, la cual vibra a aproximadamente 1078 cm⁻¹.

La evolución de la banda situada a 1078 cm⁻¹ presenta un decrecimiento rápido en los primeros momentos de la adición estabilizándose posteriormente. Esto indica que esta banda está asociada a los enlaces O-C del TEOS además de la vibración de la componente transversal

TO del enlace Si-O. Debido a esta vibración la banda mantiene su área. Esta banda además aumenta su anchura debido a la formación de enlaces Si-O-Si.

La banda que está relacionada con la tensión asimétrica C-O del TEOS es la banda situada a 1116 cm^{-1} . La tendencia de la banda es muy similar a la anterior, es decir, en un primer momento la ruptura de los enlaces O-C es muy rápida lo que implica una rápida disminución del área de la banda. A partir de aproximadamente el 10% de adición de la solución hidrolizante, la tendencia de la banda es a disminuir muy lentamente hasta desaparecer probablemente cuando la solución esté totalmente gelificada.

Las bandas comentadas anteriormente son debidas a rupturas del enlace O-C del TEOS, lo cual implica que en el medio de reacción debe generarse etanol. La principal banda del etanol en la zona $1250\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ es la situada a 1049 cm^{-1} . La evolución de dicha banda, así como la situada a 964 cm^{-1} , se muestran en la figura 47.

Como puede comprobarse, la tendencia de la banda siempre es creciente. Esta tendencia es debida a dos motivos principalmente. El primero de ellos es el originado por la ruptura de los enlaces O-C del TEOS y el segundo porque la solución hidrolizante está introduciendo constantemente etanol en el medio. Esto se demuestra comparando la banda situada a 1049 cm^{-1} con la banda situada a 1116 cm^{-1} . Se observa claramente que hasta aproximadamente el 15% de adición tanto el decrecimiento de la banda de 1110 cm^{-1} como el crecimiento de la banda 1049 cm^{-1} es totalmente análoga y muy rápida. Esto quiere decir que prácticamente todo el etanol proviene de la hidrólisis del TEOS. A partir del 15% de adición la banda de 1110 cm^{-1} decrece muy lentamente mientras que la banda de 1049 cm^{-1} crece rápidamente. Esto es consecuencia de la introducción de etanol en el medio procedente de la disolución hidrolizante.

La banda situada a 964 cm^{-1} es atribuida al modo de balanceo del grupo CH_3 del TEOS. La tendencia en el primer momento es la de disminuir drásticamente de igual forma que lo hacen las bandas situadas a 1110 y 1078 cm^{-1} . Ahora bien, puede apreciarse como a partir de aproximadamente el 15% comienza a aumentar, lo que no está de acuerdo con lo anterior puesto que su tendencia sería a disminuir constantemente.

Chu y Clark (45) además de atribuirle a esta vibración la atribuyen a la vibración de tensión Si-O de grupos Si-OH formados cuando se hidroliza el TEOS. Esta doble asignación puede ser la más correcta debido a que al principio de la hidrólisis la mayor parte es TEOS y prácticamente ningún grupo Si-OH, con lo cual la tendencia de la banda es la producida por los grupos CH_3 , pero cuando la hidrólisis se hace lenta se van formando grupos OH que la hacen aumentar de intensidad.

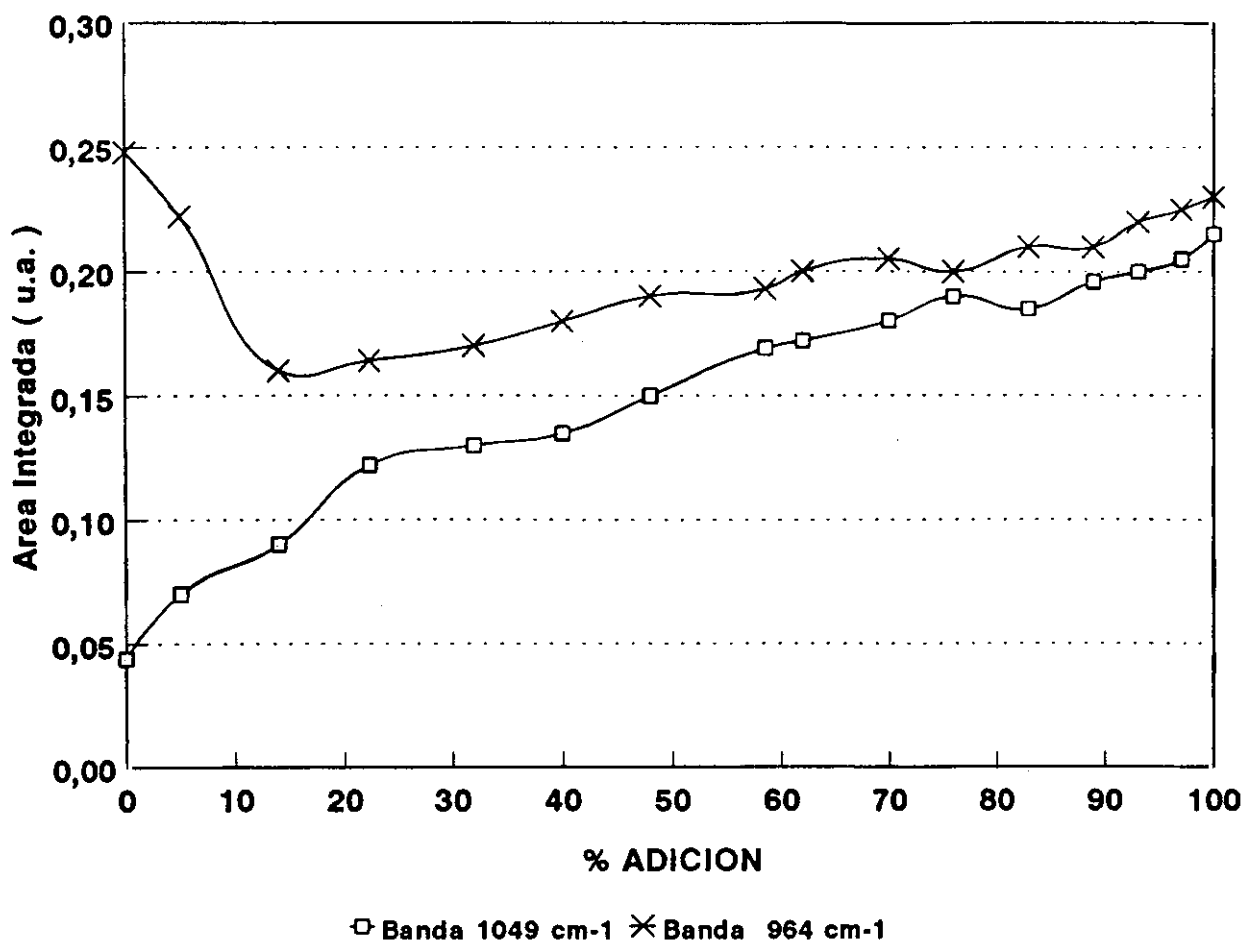


Figura 47.- Evolución de las bandas situadas 1049 y 964 cm⁻¹ durante la etapa de adición para el sol de TEOS.

ZONA 860 - 400 cm⁻¹

La última zona de interés es la correspondiente al intervalo de frecuencias desde 850 cm⁻¹ hasta 400 cm⁻¹. En dicha zona la deconvolución del espectro infrarrojo del TEOS proporciona las siguientes bandas más importantes.

TABLA XIII
Frecuencia y asignación de las bandas más importantes.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
815	CH ₂ balanceo TEOS
792	SiO ₄ tensión asimétrica
657	SiO ₄ tensión simétrica (Raman)
519	desconocida
474	O-C-C deformación TEOS
424	desconocida

En la figura 48 se muestra la evolución de las bandas situadas a 792 y 474 cm^{-1} .

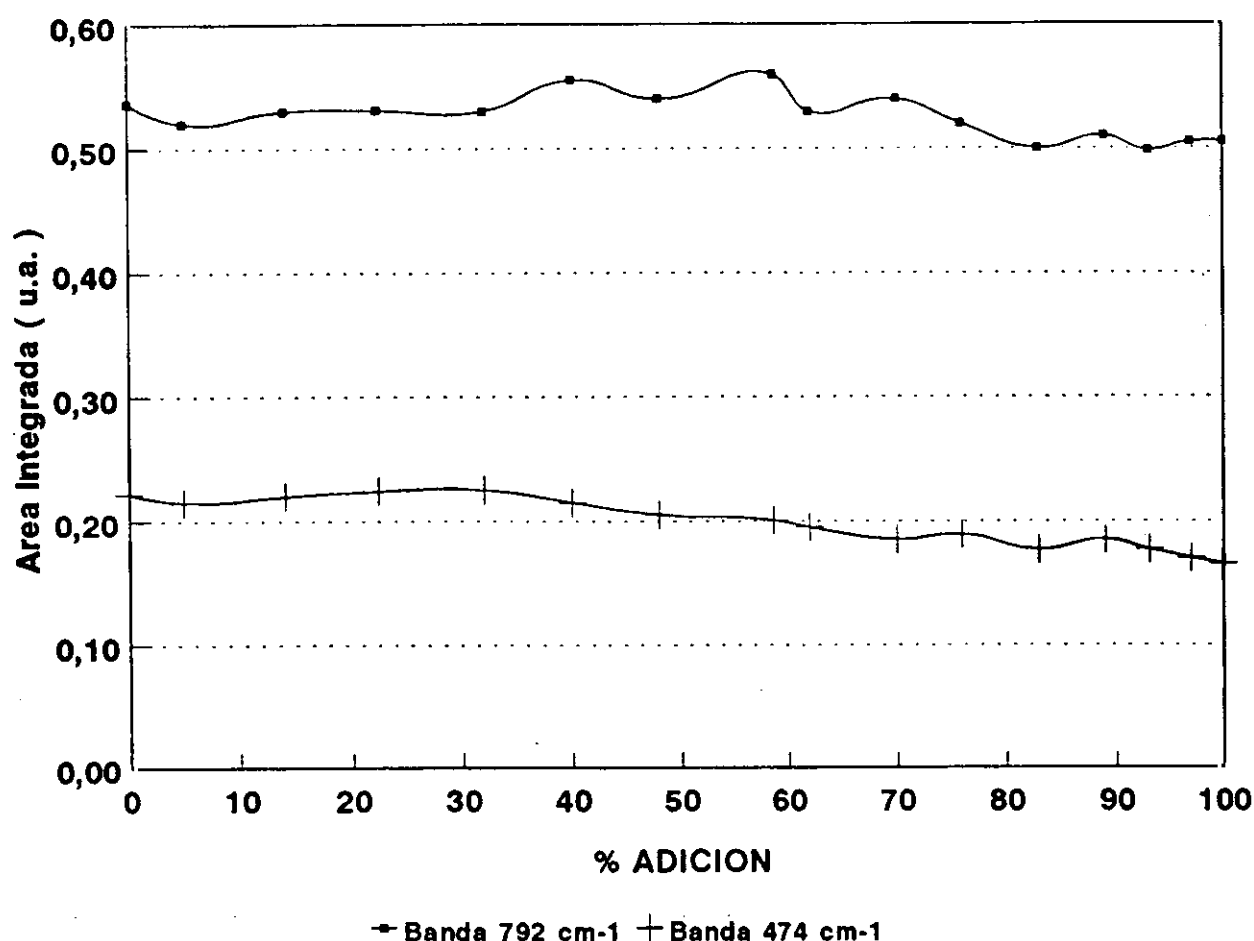


Figura 48.- Evolución de las bandas situadas 792 y 474 cm^{-1} durante la etapa de adición para el sol de TEOS.

La banda de 792 cm^{-1} también ha sido asignada a la vibración de tensión asimétrica del enlace Si-O-Si de la red de sílice. La tendencia de la misma es aproximadamente constante como era de esperar puesto que el silicio siempre se encuentra enlazado a cuatro átomos de oxígeno como más tarde en el estado gel.

La banda situada a 474 cm^{-1} asignada a la deformación O-C-C del TEOS sigue la tendencia mostrada en la figura 48. La tendencia de la misma es a disminuir lentamente al igual que lo hace la banda situada a 1116 cm^{-1} . Sin embargo, no existe una disminución tan rápida en los primeros momentos de la hidrólisis como lo hace su correspondiente tensión asimétrica.

IV.1.5.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE LA ETAPA DE ADICIÓN DE AGUA AL TPOZ.

El estudio de la adición de agua al tetrapropóxido de zirconio, TPOZ, es más compleja por dos motivos fundamentales. El primero de ellos es la no existencia de bibliografía adecuada respecto al problema, probablemente por la dificultad de seguir el mecanismo por su elevada velocidad de hidrólisis, y el segundo debido a que el espectro del TPOZ es muy similar al del propanol excepto en la zona comprendida entre 800 y 400 cm^{-1} .

El estudio de la hidrólisis del TPOZ se llevará a cabo de una forma muy similar a la del TEOS, es decir, los espectros infrarrojos se dividirán en tres zonas de análisis para un mejor estudio. Estas tres zonas serían las correspondientes a los intervalos de frecuencias comprendidos entre 4000 y 2000 cm^{-1} , 2000 y 830 cm^{-1} y entre 830 y 400 cm^{-1} . En la primera zona de análisis se producen las vibraciones de tensión de los grupos OH tanto del agua como del propanol así como las de estos grupos propiamente dichos, la segunda zona es aquella donde se producen las tensiones asimétricas O-C del TPOZ así como O-C del propanol y la tercera zona es en la cual tienen lugar las flexiones y deformaciones de las mismas especies.

ZONA 4000-2000 cm^{-1} .

El espectro infrarrojo del tetrapropóxido de zirconio en la zona comprendida entre 4000 y 2000 cm^{-1} está formado por dos tipos de vibraciones fundamentales. La primera de ellas situada a 3330 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de grupos O-H, y la segunda es la correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los grupos C-H y está situada por debajo de 3000 cm^{-1} . En este espectro, a diferencia del espectro del TEOS, la existencia de la banda situada a 3330 cm^{-1} indica la presencia de alcohol en el medio debido a la gran facilidad que presenta el TPOZ a hidrolizarse. Por ello es necesario que se encuentre diluido en propanol.

Comparando la deconvolución gaussiana obtenida para el final de la adición respecto a la correspondiente al espectro original se observó que habían surgido una nueva serie de bandas correspondientes a la formación de nuevas especies. Habían aparecido las bandas situadas a 3650, 3520, 3440 y 3220 cm^{-1} y se había modificado la intensidad de la banda situada a 3116 cm^{-1} . En la Tabla XIV se dan las asignaciones correspondientes a esta nueva serie de bandas.

TABLA XIV

Frecuencia (cm^{-1}) y asignación de las bandas correspondientes a la etapa de adición de agua sobre el TPOZ.

Frecuencia(cm^{-1})	Asignación
3620	Tensión OH de grupos Zr-OH unidos por puente de hidrógeno a Zr-OH vecinales.
3520	Tensión O-H en grupos Zr-OH unidos por puente de hidrógeno a moléculas de agua.
3410	Agua adsorbida superficialmente.
3330	Tensión O-H en alcoholes y agua.
3220	Agua unida por puente de hidrógeno a otra molécula de agua.
3115	Agua condensada capilarmente.

La principal diferencia respecto a las deconvoluciones del TEOS, es la ausencia de la banda situada por encima de los 3700 cm^{-1} característica de las tensiones de grupos O-H libres. Por tanto, en principio, la hidrólisis del TPOZ no genera este tipo de grupos.

En la figura 49 se muestra la evolución correspondiente a las bandas situada a 3620, 3520 y 3410 cm^{-1} .

La banda situada a 3620 cm^{-1} , atribuida a la vibración de tensión de grupos OH unidos por puente de hidrógeno, presenta un aumento continuo desde el comienzo de la adición lo que se interpreta como una gran facilidad que presenta el TPOZ hacia la hidrólisis. Este aumento es más acusado hasta aproximadamente el 40% de adición, como consecuencia de la gran concentración de TPOZ presente en el medio. A partir del 40% este aumento se hace menor y prácticamente a partir del 70% de adición el área integrada no se modifica. Por tanto, puede decirse que para la hidrólisis completa del TPOZ no es necesaria toda la adición de agua. Al contrario que le ocurre al TEOS, el TPOZ es muy fácilmente hidrolizable y la más mínima cantidad de agua adicionada produce la ruptura de los enlaces Zr-O-Pr.

De la tendencia que presenta esta banda puede decirse que rápidamente los grupos Zr-OH tienden a unirse entre ellos por puente de hidrógeno. La intensidad que presenta no es muy elevada lo que indica la escasa presencia de estas especies en el medio.

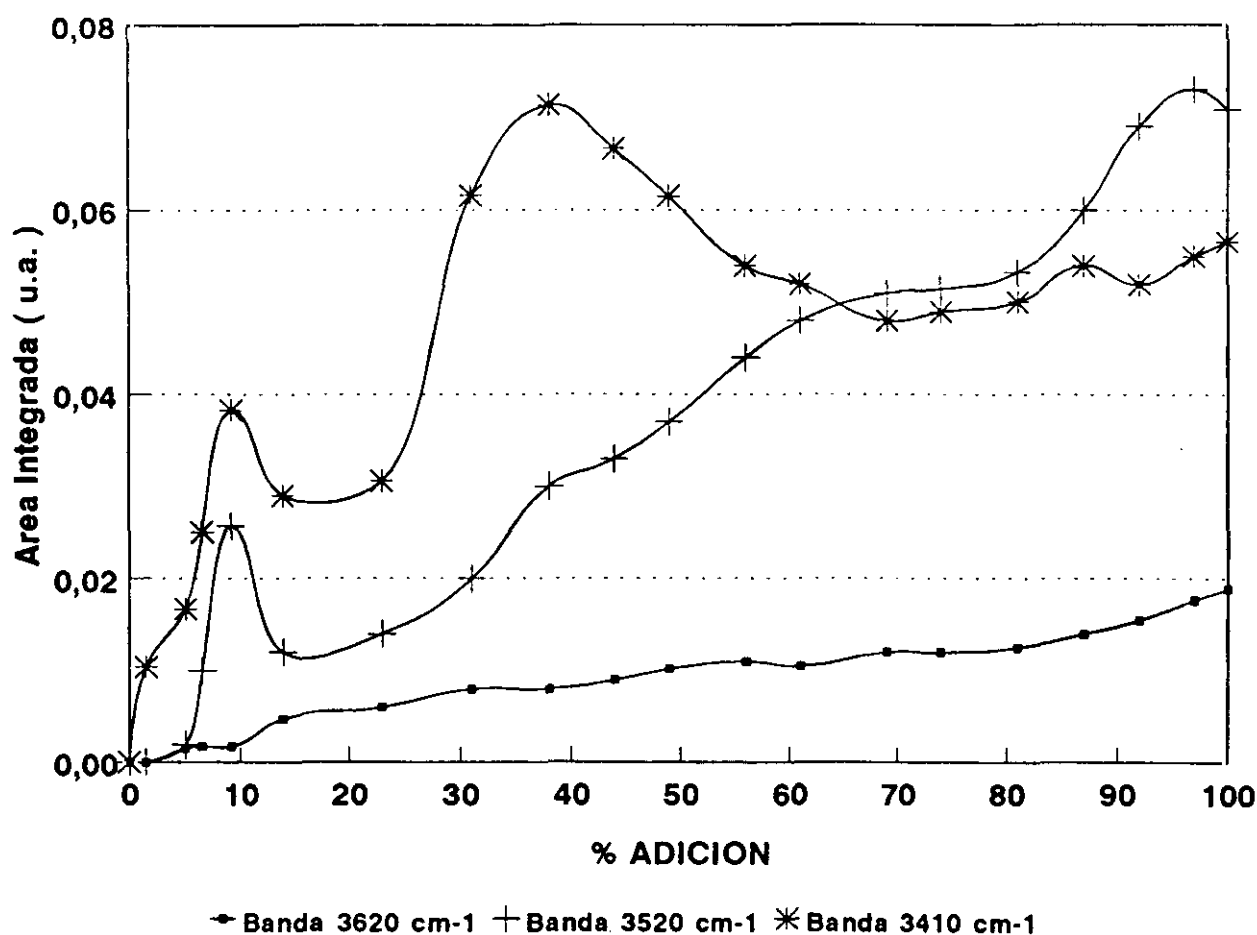


Figura 49.- Evolución de las bandas situadas a 3620, 3520 y 3410 cm^{-1} durante la etapa de adición de agua en el TPOZ.

La banda situada a 3520 cm^{-1} muestra una tendencia muy similar a la anterior pero de una mayor intensidad. La formación de enlaces entre grupos Zr-OH por puente de hidrógeno con moléculas de agua sigue una tendencia creciente hasta el 70% de adición. Posteriormente, dicha unión por puente de hidrógeno se estabiliza. Comparando esta banda con la anterior puede decirse que los grupos ZrOH tienden a unirse más preferentemente con moléculas de agua que entre ellos mismos.

La evolución de la banda situada a 3460 cm^{-1} , correspondiente a agua adsorbida superficialmente, aumenta constantemente su intensidad hasta el 50% de adición indicando que cuando se hidroliza el TPOZ y se forma el precipitado de Zr(OH)_4 , rápidamente se recubre de moléculas de agua. A partir del 50% de adición la intensidad de la banda se mantiene constante, es decir, todo el precipitado se encuentra totalmente recubierto.

En la figura 50 se muestran las tendencias que experimentan las bandas situadas a 3330, 3220 y 3115 cm^{-1} .

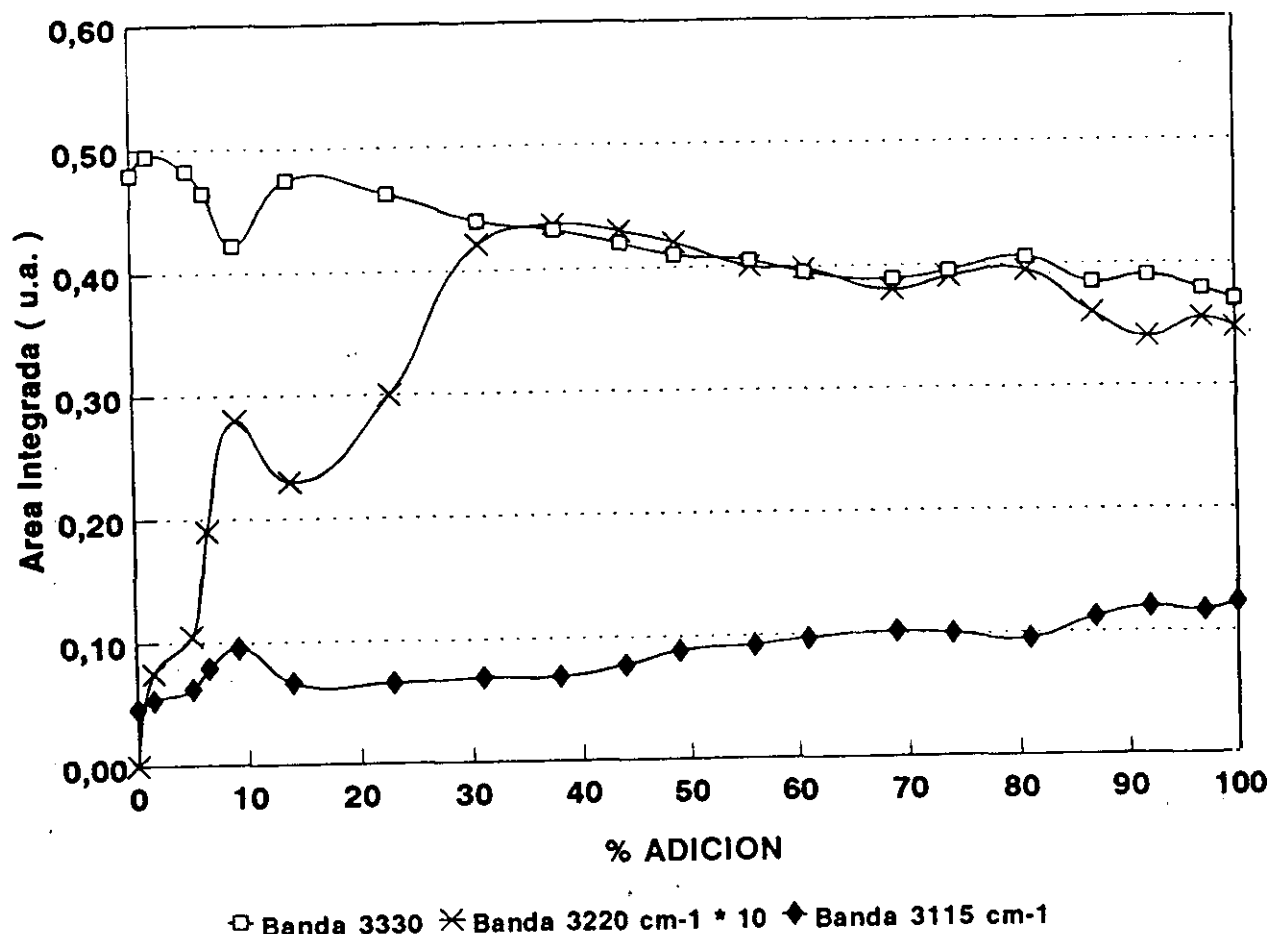


Figura 50.- Evolución de las bandas situadas a 3330, 3220 y 3115 cm^{-1} durante la etapa de adición de agua en el TPOZ.

Como puede apreciarse, la evolución que presenta la banda correspondiente al propanol, 3330 cm^{-1} , es siempre creciente como consecuencia de la formación de alcohol por la hidrólisis y por la adición a partir de la mezcla agua-alcohol. Se observa cómo la intensidad aumenta más rápidamente hasta el 50% de adición para posteriormente aumentar de forma menos acusada. Por tanto, puede decirse que la hidrólisis total del TPOZ ocurre cuando se ha adicionado únicamente el 50% de solución hidrolizante.

La banda situada a 3220 cm^{-1} muestra la tendencia del agua a unirse mediante puente de hidrógeno con ella misma. En primer lugar hay que decir que la intensidad de la banda es pequeña, de lo que se deduce que la proporción de agua libre en la muestra es pequeña. La tendencia inicial es a aumentar de una forma muy rápida indicando que aproximadamente la misma cantidad de agua se une por puente de hidrógeno a grupos ZrOH que a ella misma, si bien es cierto que esta unión puede producir una hidrólisis posterior. La evolución que experimenta a partir del 50% de adición es a mantenerse constante.

La banda situada a 3115 cm^{-1} , correspondiente a agua condensada capilarmente dentro del precipitado de hidróxido de zirconio, prácticamente permanece constante hasta el 40% de

adición indicando que casi toda el agua adicionada se utiliza para producir la hidrólisis del TPOZ. Sin embargo, a partir del 50%, la evolución de la banda es a aumentar constantemente como consecuencia de la hidrólisis prácticamente total y por lo tanto el exceso de la misma tiende a formar agua de hidratación que se introduce dentro de la estructura del precipitado.

En la figura 51 se presenta el cambio experimentado por las bandas situadas a 2970, 2937 y 2876 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica de los grupos C-H.

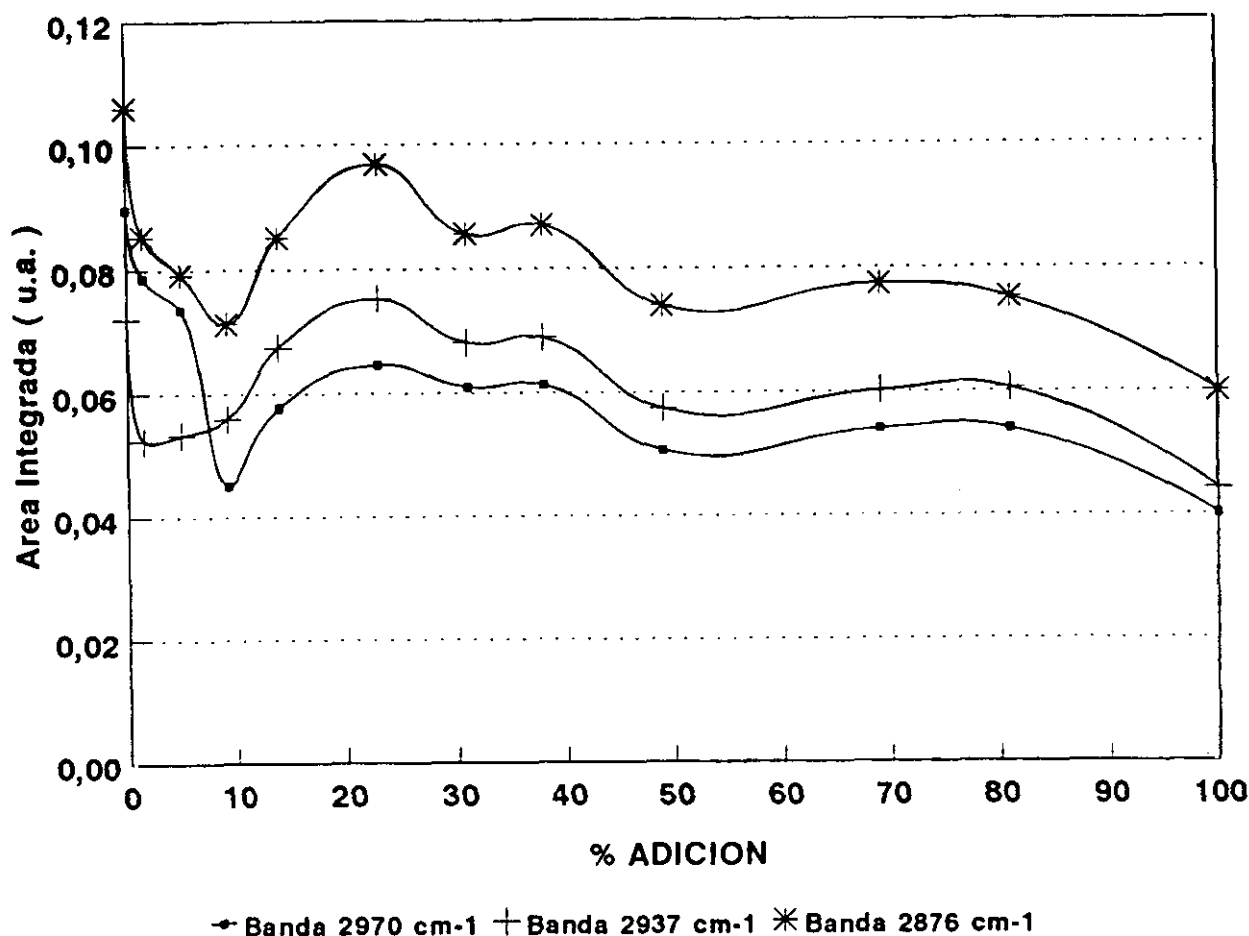


Figura 51.- Evolución de las bandas situadas a 2970, 2937 y 2876 cm^{-1} durante la etapa de adición de agua en el TPOZ.

Como puede apreciarse, la evolución que presentan estos grupos es a incrementarse ligeramente como consecuencia de la cantidad de propanol introducida en el medio por la mezcla hidrolizante. Puede ocurrir que al igual que en el estudio de los grupos OH de los alcoholes tanto en el TEOS y TPOZ, la concentración de estos grupos sea tan elevada que no se observe correctamente su incremento, como consecuencia del no cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

ZONA ANÁLISIS 2000-830 cm⁻¹.

La deconvolución gaussiana de la zona comprendida entre 1230 y 830 cm⁻¹ proporciona las siguientes bandas para el PrOH y TPOZ como se muestra en la Tabla XV. También, en dicha Tabla se da la intensidad relativa de cada una de las bandas.

TABLA XV

Bandas correspondientes al TPOZ y propanol obtenidas mediante deconvolución gaussiana.

TPOZ	n-PrOH
1170 d	
1158 mf	1152 md
11448 d-m	
1134 mi	1126 md
1102 m-f	1098 m
1004 d	1083 d
1072 f	1069 mf
1056 mf	1056 mf
1044 d	1046 d
1031 d	1030 d
1016 f	1007 f
1003 f	1006 d
	970 f
	955 d

Las intensidades asignadas se han realizado arbitrariamente según la contribución de cada una de las bandas al espectro experimental total.

Según la Tabla anteriormente expuesta, todo parece indicar que las bandas más significativas en el estudio de la hidrólisis del TPOZ son las situadas a 1170, 1158, 1148 y 1134 cm⁻¹. Todas las demás bandas se corresponden perfectamente con el espectro infrarrojo del

propanol. Ahora bien, de estas cuatro bandas, la primera y la tercera son de baja intensidad, de forma que puede considerarse que son bandas de ajuste ya que contribuyen al espectro total del TPOZ entre un 5 y un 10% aproximadamente. De todas formas es interesante ver su evolución.

En la figura 52 se muestra la evolución de dichas bandas.

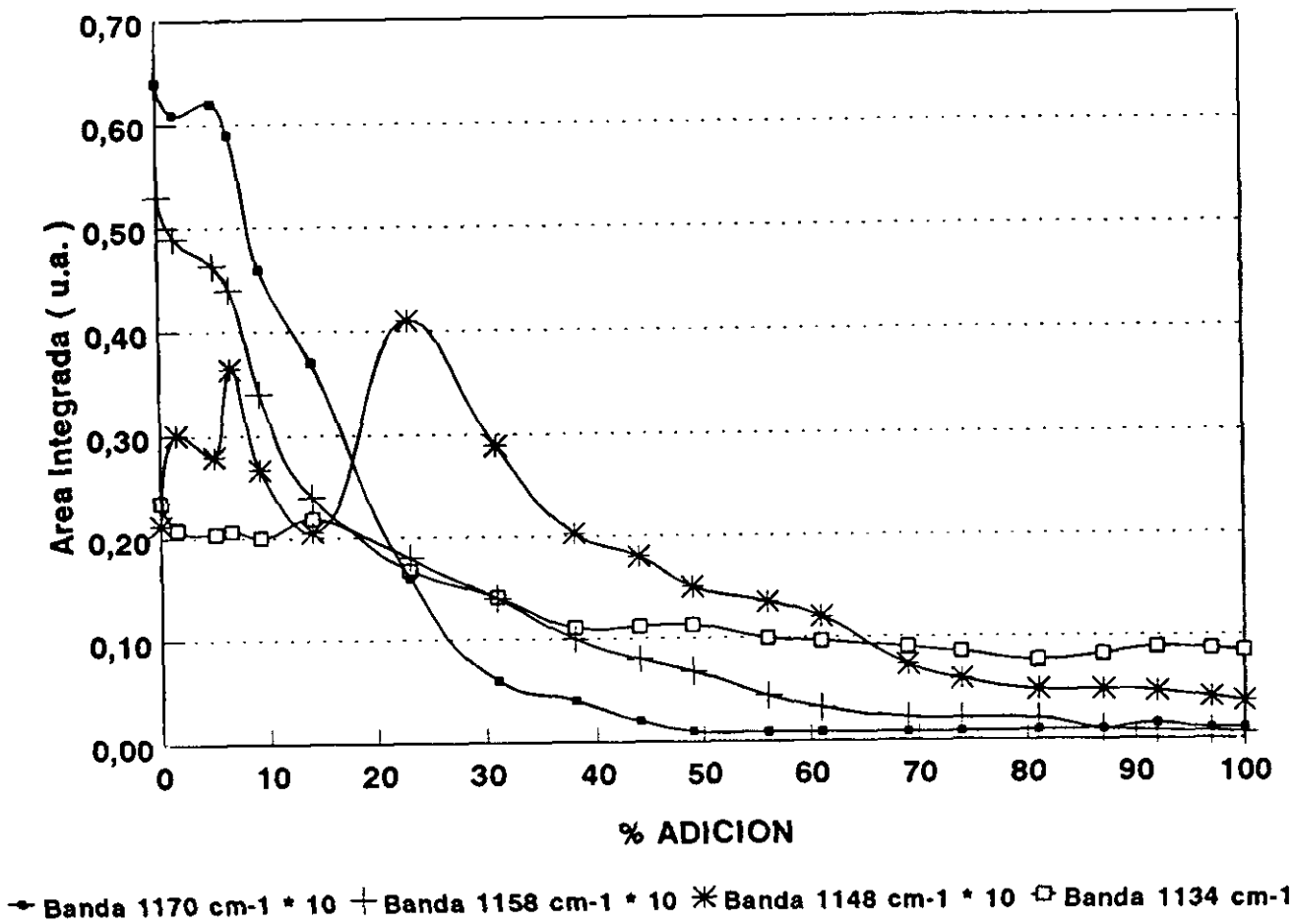


Figura 52.- Evolución de las bandas situadas a 1170, 1158, 1148 y 1134 cm⁻¹ durante la etapa de adición de agua en el TPOZ.

Las dos bandas más intensas, las correspondientes a las frecuencias de 1158 y 1134 cm⁻¹ pueden ser asignadas a las vibraciones de tensión antisimétrica O-C del TPOZ. Como puede observarse, la tendencia de las mismas es a decrecer de manera muy acusada a medida que se adiciona la disolución. Este decrecimiento es debido al proceso de hidrólisis que origina la ruptura de los enlaces Zr-O-C, generándose en el medio propanol. La banda situada a 1134 cm⁻¹ es la de mayor intensidad relativa. Su evolución es la misma. Si fuese únicamente debida a la ruptura de los enlaces O-C debería anularse, cosa que no ocurre. La desaparición de una banda depende de si existe o no formación de otras nuevas en la misma zona. En este caso, a medida que transcurre el proceso de hidrólisis se va generando un precipitado blanco de hidróxido de

zirconio, el cual, como se verá en el tema dedicado a la consolidación este compuesto, posee una banda de gran anchura en la zona de aproximadamente 1100 cm^{-1} , anchura que provoca que la banda de 1134 cm^{-1} nunca llegue a anularse.

La banda situada a 1158 cm^{-1} sigue la misma tendencia que la anterior pero inicialmente de una forma más pronunciada. Ambas bandas mantienen su intensidad relativa a partir del 60-70% de la solución añadida. Por tanto puede considerarse que la hidrólisis total del TPOZ se produce aproximadamente en este intervalo de adición.

Esto puede también comprobarse mediante el estudio de la banda situada a 1630 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación de agua molecular, como se verá posteriormente.

Las bandas situadas a 1170 y 1148 cm^{-1} tienen en los primeros momentos de la adición una serie de oscilaciones muy semejantes, con lo cual, si dichas bandas realmente fuesen debidas a las tensiones O-C deberían decrecer de igual forma que lo realizan las bandas de 1134 y 1100 cm^{-1} . Sin embargo, estas oscilaciones indican que dichas bandas son de ajuste. Además, la banda situada a 1170 cm^{-1} se anula alrededor del 40% de adición lo que no se corresponde con la más intensa. Por su parte, la banda de 1148 cm^{-1} posee su mínimo prácticamente en el 100% de adición, no llegando a anularse. Esto es atribuido a que la banda más intensa contribuye en dicha banda, de forma que, debido a la mayor o menor anchura media, se modifica de una forma u otra la banda situada a 1148 cm^{-1} . Puesto que la mayor o menor intensidad depende de la banda situada a 1158 cm^{-1} puede considerarse como una banda de ajuste.

Dado que en la reacción de hidrólisis del TPOZ se genera propanol, el estudio de la evolución del mismo puede llevarse a cabo de una forma menos exacta por la evolución de las bandas de alcohol. Las bandas atribuidas en principio al propanol son las situadas a 1100 , 1080 y 1070 cm^{-1} . En la figura 53 se muestra la tendencia de dichas bandas.

La banda situada a 1100 cm^{-1} aumenta a medida que se adiciona la disolución agua-alcohol. Este crecimiento es más rápido en los primeros momentos de adición como consecuencia de la generación de alcohol en la hidrólisis y por la adición de propanol. Sin embargo, este crecimiento se hace más suave a partir del 50-60% de adición.

La banda situada a 1082 cm^{-1} , también atribuida al propanol (161,162), no muestra la tendencia ascendente esperada sino más bien a mantenerse constante, lo cual indica que dicha banda no puede ser asignada a las tensiones O-C del alcohol. Además, esta banda contribuye al espectro total del propanol en menos de un 4% con lo cual puede considerarse de ajuste. Puesto que se encuentra situada en medio de las dos bandas más intensas, las de 1100 y 1070 cm^{-1} , la intensidad de la misma vendrá predeterminada por la intensidad de dichas bandas.

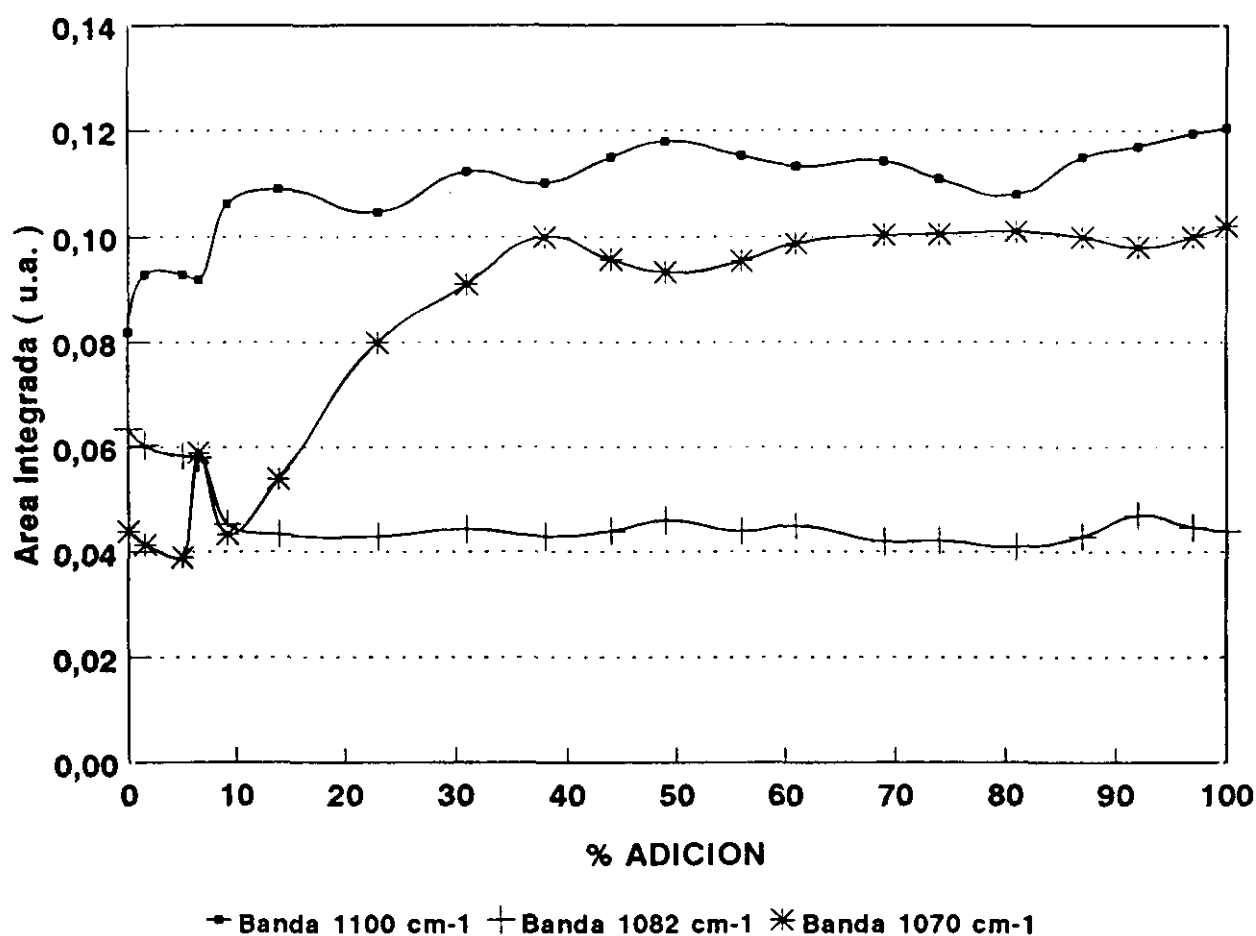


Figura 53.- Evolución de las bandas situadas a 1100, 1082 y 1070 cm⁻¹ durante la etapa de adición de agua en el TPOZ.

La banda situada a 1070 cm⁻¹ contribuye en un 25% aproximadamente al espectro total del propanol con lo cual también puede asignarse a las tensiones O-C. En un primer momento tiene una tendencia a mantenerse constante e incluso disminuir. Ahora bien, esta banda tiene un comportamiento inverso a la anterior, es decir, cuando la banda de 1082 cm⁻¹ aumenta esta disminuye y viceversa. Si se supone que la banda anterior se mantiene constante, la banda situada a 1070 cm⁻¹ se incrementará hasta aproximadamente el 50% de adición, de forma similar a como lo hace la banda de 1102 cm⁻¹.

Otras bandas importantes del propanol serían las situadas a 1057, 1017 y 970 cm⁻¹. La evolución de las mismas se muestra en la figura 54. La contribución de cada una de ellas al espectro infrarrojo total es de aproximadamente un 25%, 13% y 20% respectivamente. En todas ellas la tendencia es la misma que se observa en las bandas situadas a 1102 y 1070 cm⁻¹.

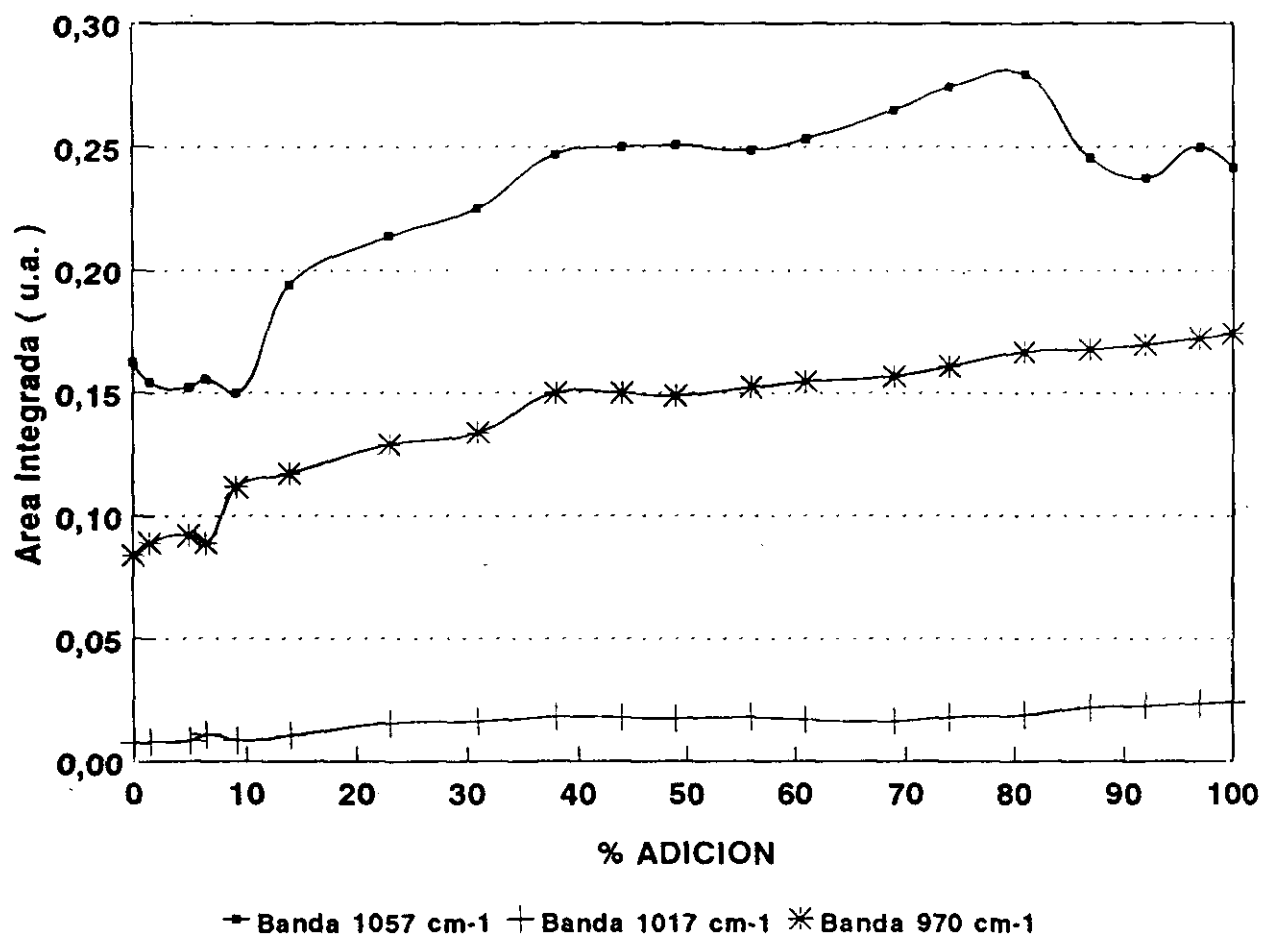


Figura 54.- Evolución de las bandas situadas a 1057, 1017 y 970 cm^{-1} durante la etapa de adición de agua en el TPOZ.

Una banda importante en esta etapa de adición es la correspondiente a la vibración de flexión del agua situada a 1630 cm^{-1} , puesto que la evolución de dicha banda va a informar indirectamente cuando se ha hidrolizado totalmente o cuando no lo está el TPOZ, ya que en un primer momento todo el agua adicionada se utiliza para romper los enlaces O-C del TPOZ, no quedando la misma de forma libre en la solución. Además, también es importante porque esta banda no la generan los alcoholes siendo característica únicamente de agua libre. La evolución de dicha banda se muestra en la figura 55.

Como puede comprobarse la banda situada a 1630 cm^{-1} no comienza a aparecer hasta aproximadamente el 40% de la adición. De todas formas, aunque su crecimiento es muy rápido esto no implica que se encuentre totalmente hidrolizado el TPOZ, puesto que cuando se forma el precipitado de hidróxido de zirconio, puede retener en su interior moléculas de agua que dan lugar al crecimiento de dicha banda. La evolución de esta banda corrobora lo anteriormente expuesto para las bandas situadas a 1158 y 1134 cm^{-1} , las cuales decrecían hasta aproximadamente el 50% de adición.

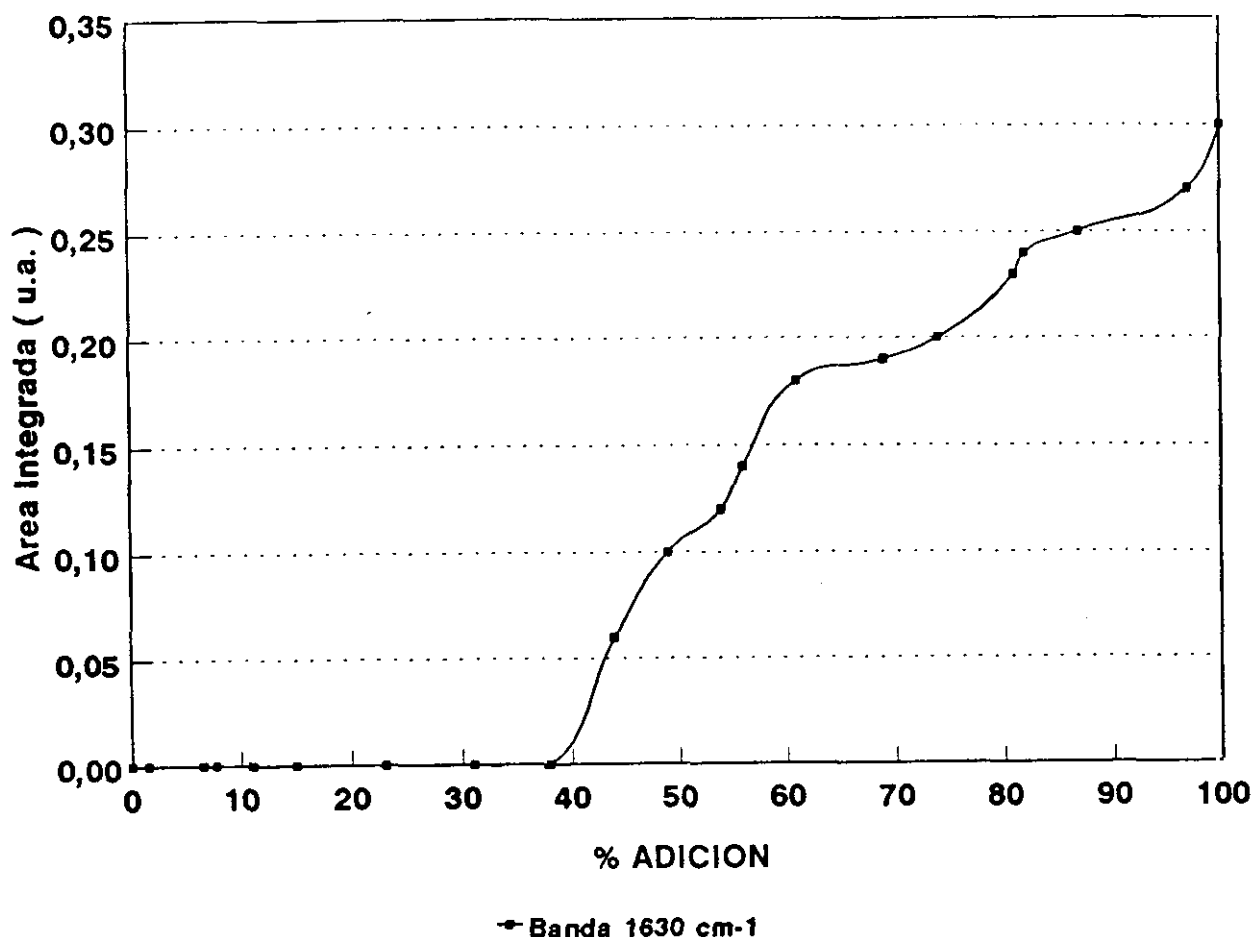


Figura 55.- Evolución de la banda situada a 1630 cm⁻¹ durante la etapa de adición de agua en el TPOZ.

El estudio de la zona de 4000-3000 cm⁻¹ donde se producen las tensiones OH así como las tensiones del agua molecular pueden dar también información sobre este aspecto si bien esta banda al ser más específica nos proporciona un mejor análisis.

ZONA 830-400 cm⁻¹.

El estudio de la zona comprendida entre 830 y 400 cm⁻¹ es también importante puesto que en ella se producen las tensiones asimétricas Zr-O y las deformaciones de los enlaces O-C del propanol. Hay que decir que tanto las vibraciones de tensión simétricas como las deformaciones del enlace Zr-O se producen a frecuencias menores de 400 cm⁻¹ (81,157,163).

La deconvolución gaussiana de los espectros infrarrojos tanto del TPOZ como del propanol proporcionan las bandas teóricas recogidas en la Tabla XVI. De igual forma que lo comentado anteriormente, las intensidades relativas se asignan de acuerdo a la contribución de cada banda respecto al espectro infrarrojo total de cada compuesto.

TABLA XVI

Bandas correspondientes al TPOZ y propanol obtenidas mediante deconvolución gaussiana.

TPOZ	PrOH
423 d	792 md
	772 md
670 md	755 md
640 md	640 mi
598 i	500 d
574 md	484 d
553 i	465 d
505 mi	436 d
461 m	

Las bandas que proporcionan una mayor información son las situadas a 640 cm^{-1} para el propanol y a 597, 552, 504 y 462 cm^{-1} para el TPOZ. En la figura 56 se muestra la evolución de la banda perteneciente al propanol. La tendencia es muy similar a la de las bandas situadas en la zona de $1230\text{-}830\text{ cm}^{-1}$, creciendo rápidamente en el comienzo de la adición para crecer de forma más lenta después del 40% de adición.

En la figura 57 se muestra la evolución de las bandas pertenecientes al TPOZ.

Comparando estas bandas con la zona de $1230\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ pueden observarse claramente como cada una de ellas se corresponde con las situadas a 1170, 1148, 1041 y 1134 cm^{-1} , lo que indica que cada banda de la zona media del espectro tiene su análoga en la zona baja del mismo. Como puede observarse, ninguna de ellas desaparece. Esto es debido a la formación de hidróxido de zirconio a partir de la hidrólisis del TPOZ, este hidróxido posee tensiones Zr-O que vibran en la misma zona (como se verá en los espectros de los sólidos) de forma que **generará un fondo de escala totalmente inevitable. De todas formas se comprueba que el decrecimiento se estabiliza alrededor del 50%.**

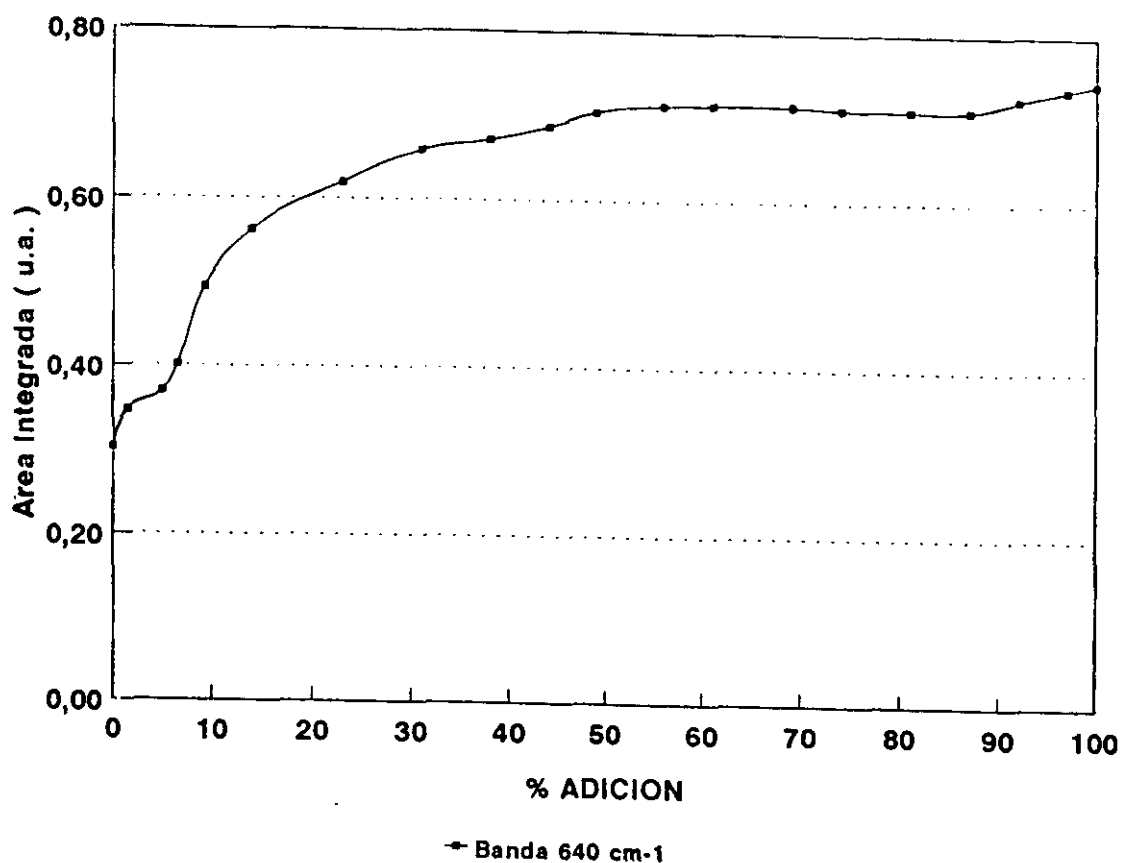


Figura 56.- Evolución de la banda situada a 640 cm^{-1} durante la etapa de adición de agua en el

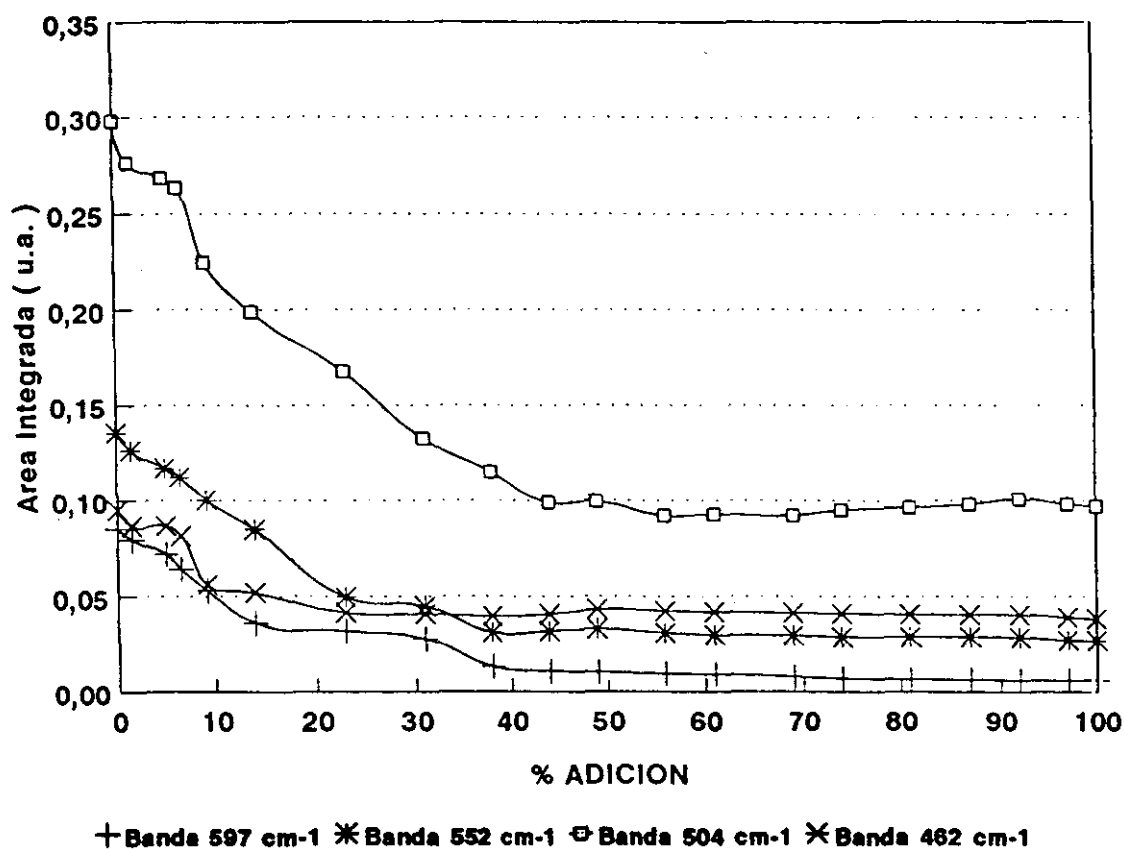


Figura 57.- Evolución de las bandas situadas a 597, 552, 504 y 462 cm^{-1} durante la etapa de adición de agua en el TPOZ.

IV.1.6.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE LA ETAPA DE ADICIÓN DE AGUA A DIFERENTES RELACIONES MOLARES TEOS/TPOZ.

El estudio del proceso de adición del agua de hidrólisis en geles de diferentes relaciones molares TEOS/TPOZ mediante el análisis matemático de deconvolución gaussiana es un tanto complejo, puesto que los espectros infrarrojos de las diferentes materias primas tienen un gran número de bandas que se encuentran bastante próximas entre sí.

El estudio de la adición de agua de hidrólisis a las diferentes composiciones se llevará a cabo de igual forma que para la adición de agua de hidrólisis a cada una de las materias primas por separado.

ZONA 4000-2000 cm^{-1} .

Cuando el proceso de adición se realiza sobre una mezcla de TEOS y TPOZ debe tenerse en cuenta que ahora existe una mezcla de etanol y propanol en el medio y que, como consecuencia del proceso de hidrólisis, se formarán estos alcoholes en proporción a la relación TEOS/TPOZ presente en el medio. Ahora bien, la principal característica que presentan los alcoholes es que la vibración OH ocurre prácticamente a la misma frecuencia. Mientras que el etanol genera una vibración situada a 3360 cm^{-1} , el propanol vibra a 3330 cm^{-1} , con lo que la deconvolución se ajustará mediante una única banda que estará comprendida entre estas dos frecuencias y que se encontrará más cerca de los 3360 cm^{-1} para la relación $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 = 84/16$ y más cercana a 3330 cm^{-1} para la relación 25/75.

La principal característica que diferencia a la deconvolución del TEOS respecto del TPOZ es la existencia de la banda situada a 3730 cm^{-1} , correspondiente a la vibración Si-OH libre. Por tanto, esta banda aparecerá probablemente en las deconvoluciones de estas relaciones.

En la figura 58 se presenta la tendencia mostrada por la banda situada a 3730 cm^{-1} correspondiente a la vibración Si-OH libre.

La relación 84/16 muestra dos hábitos muy diferentes. El primero de ellos, hasta aproximadamente un 15% de adición, el aumento de intensidad es bastante acusado implicando una rápida hidrólisis del TEOS, si bien es cierto que este gran incremento se produce a partir del 5% de adición. Por tanto, primeramente se hidroliza el TPOZ y cuando la concentración existente en el medio es ya pequeña comienza a hidrolizarse el TEOS. Sin embargo, a partir del 15% de adición la hidrólisis se hace más lenta, como indica el comportamiento de la curva, de forma que tiende a crecer continuamente. En el período de adición, el TEOS no se hidroliza completamente en la relación 84/16.

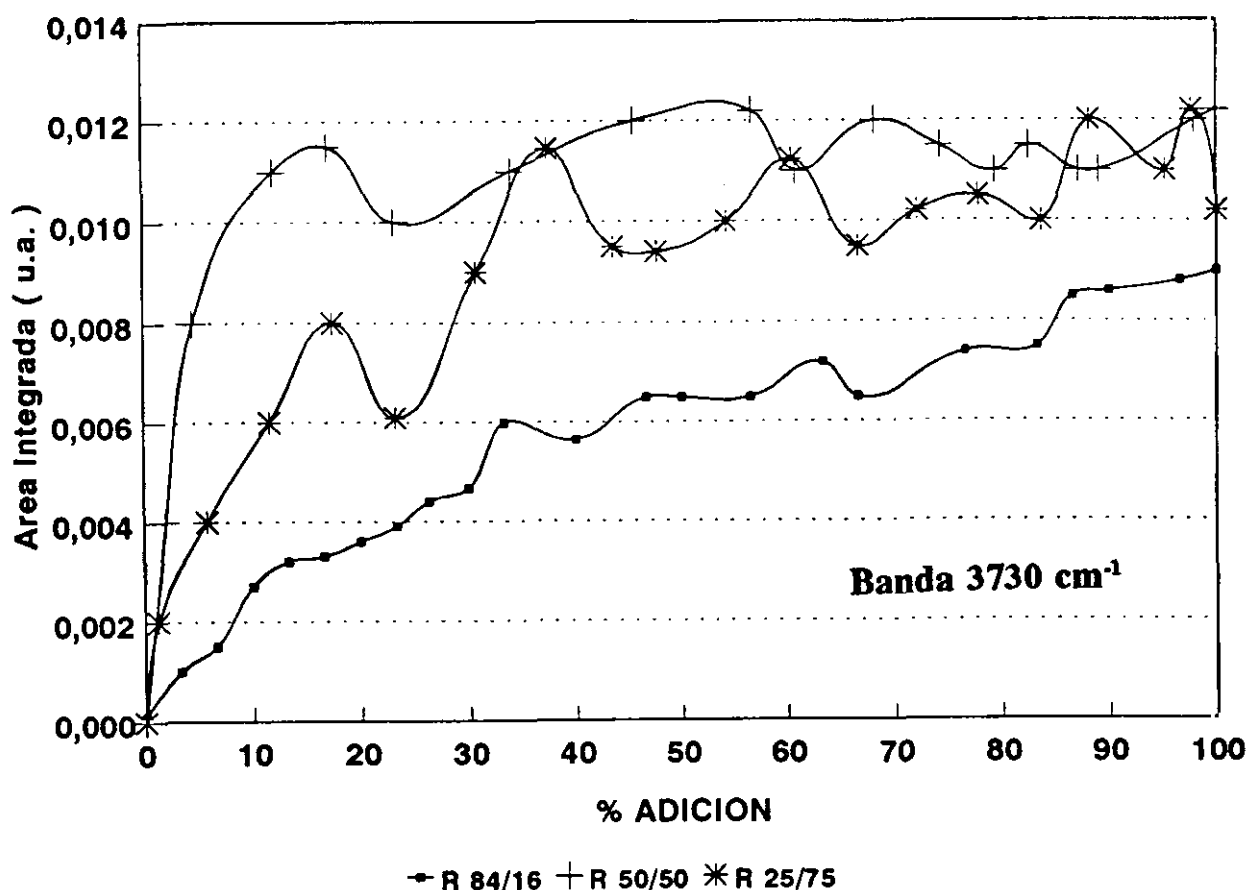


Figura 58.- Evolución de la banda situada a 3730 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

Sin embargo, tanto para la relación 50/50 como para la 25/75, el desarrollo experimentado es algo diferente. Como puede apreciarse, la tendencia es muy similar con un aumento considerable de los grupos Si-OH formados con, prácticamente, la primera gota adicionada de solución hidrolizante. Por tanto, aunque la cantidad de TEOS presente en el medio sea pequeña la formación de grupos Si-OH libres está favorecida en un primer momento. Posteriormente, esta formación se ve impedida por la mayor facilidad del TPOZ a la hidrólisis. Esta banda también puede interpretarse en el sentido de formación de grupos Zr-OH en conjunción con los grupos Si-OH.

En la figura 59 se muestra la evolución de la banda situada a 3630 cm^{-1} correspondiente a la vibración de las grupos Si-OH y Zr-OH unidos mediante puente de hidrógeno.

La tendencia para las tres relaciones es bastante similar. La relación 84/16 presenta un aumento rápido hasta aproximadamente el 15% de adición. En el caso de la relación 50/50 este aumento llega hasta aproximadamente el 45% de adición y en la relación 25/75 finaliza al 70% de adición. Por tanto, se observa que está claramente relacionado con el contenido en TPOZ de la muestra de partida. Como el reactivo de hidrólisis más rápida es el TPOZ, éste formará

grupos Zr-OH que se unirán entre sí preferentemente. Como puede observarse en la relación 84/16 existe un segundo aumento, en la intensidad de la banda correspondiente a la unión de las grupos Si-OH. Este segundo aumento está comprendido entre el 15% y el 60% de adición. A partir de este momento y hasta el final de la adición, se incrementa levemente, indicando que la hidrólisis del TEOS todavía continúa. Esto puede verse más claramente en las dos restantes relaciones. Así, la relación 50/50 comienza a cambiar de pendiente, aproximadamente sobre el 50% de adición, y continua una trayectoria creciente, es decir la hidrólisis del TEOS no es total. Para la relación 25/75 este cambio de pendiente se produce a partir del 70% de adición, cuando todo el TPOZ se encuentra hidrolizado.

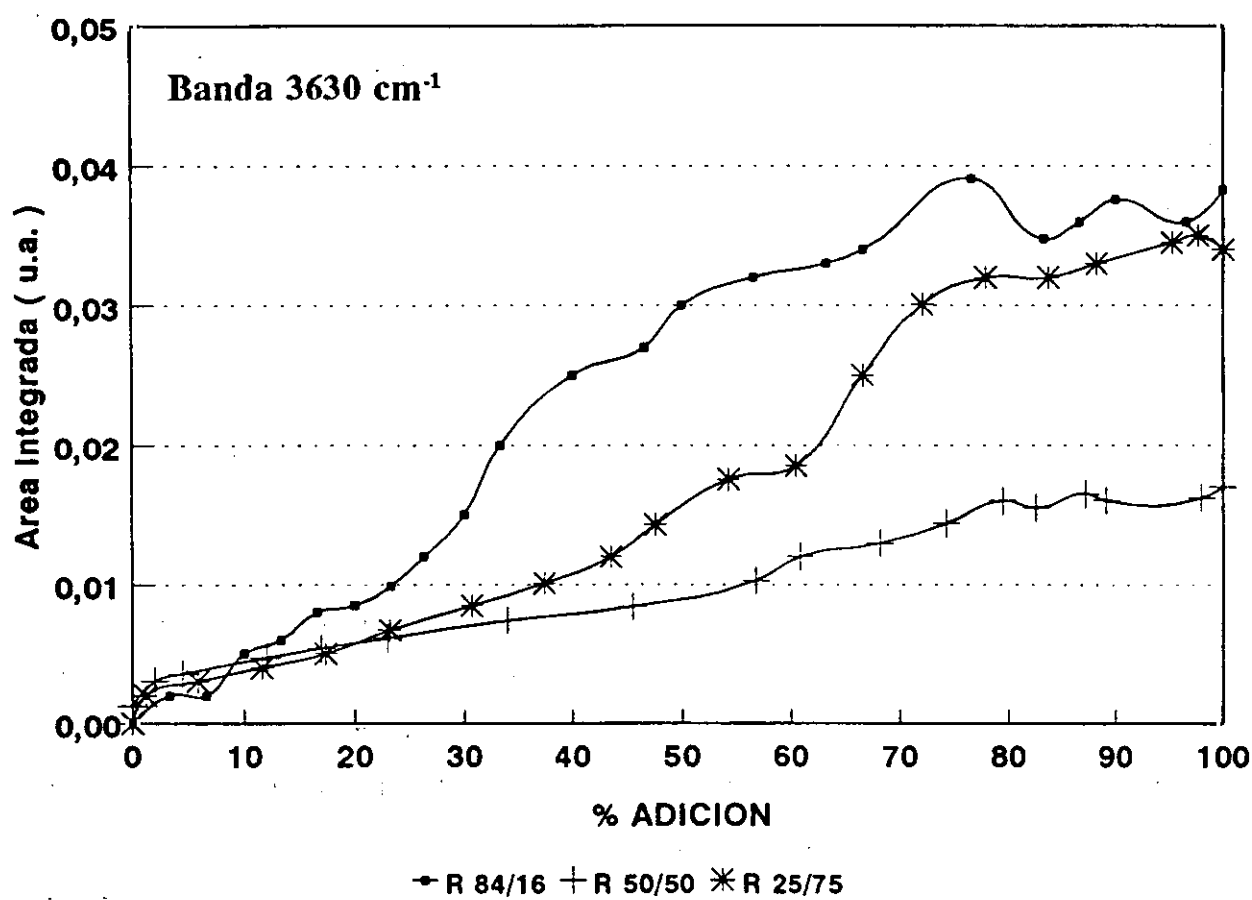


Figura 59.- Evolución de la banda situada a 3630 cm⁻¹ para las tres relaciones molares.

Todas las curvas presentan una característica fundamental. Al igual que sucedía en el caso del TEOS, la unión entre grupos Si-OH por puente de hidrógeno es más rápida en los primeros momentos de la etapa de hidrólisis de ahí que la pendiente, antes de comenzar a hidrolizarse el TEOS, sea mayor que una vez iniciado el mismo.

Por tanto, puede decirse que el cambio de pendiente que ocurre en estas curvas está asociado con el cambio del producto hidrolizado y está de acuerdo, prácticamente, con la

relación de TPOZ presente en el medio.

En la figura 60 se presenta la evolución experimentada por la banda situada a 3530 cm^{-1} , correspondiente a la unión de moléculas de agua a grupos Si-OH y Zr-OH.

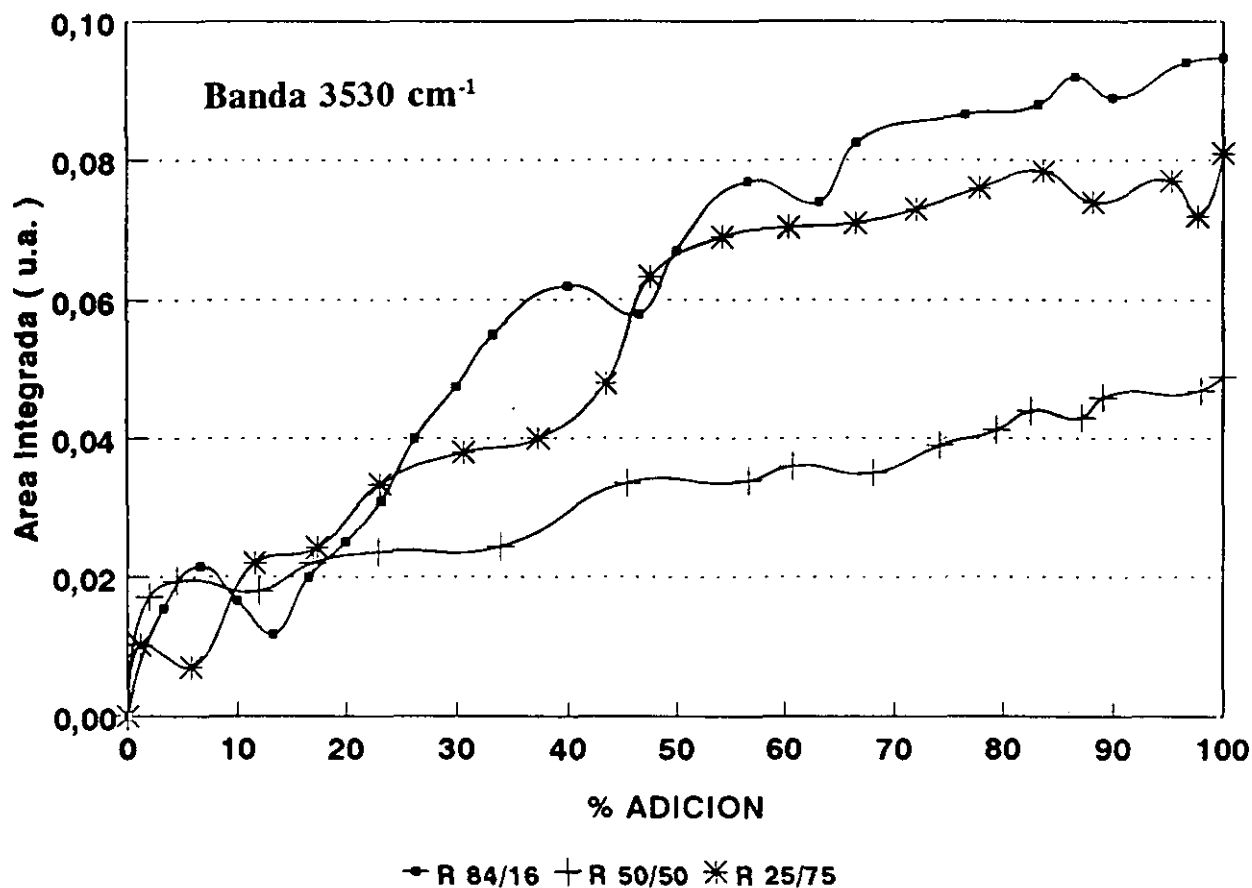


Figura 60.- Evolución de la banda situada a 3530 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

Si se comparan las intensidades relativas de estas curvas con las de la figura anterior se deduce que estos grupos tienden más rápidamente a unirse con moléculas de agua por puente de hidrógeno que entre ellos mismos.

Al igual que sucedía con las curvas de la figura anterior pueden observarse tres tendencias bastante claras, que coinciden con la proporción de TPOZ presente en el medio. Así para la relación 84/16 se observa un aumento considerable, hasta aproximadamente el 5% de adición, indicando que, cuando se hidroliza el TPOZ, rápidamente tiende a unirse a una molécula de agua por puente de hidrógeno. Posteriormente se observa una cierta estabilización correspondiente al comienzo de la hidrólisis del TEOS y después un nuevo aumento, que es

atribuido al mismo proceso solo que sobre los grupos Si-OH.

La relación 50/50 muestra una tendencia bastante similar. El aumento se produce hasta el 40% de adición, es decir, hasta la hidrólisis prácticamente total del TPOZ. Como consecuencia de la menor cantidad de TEOS presente en el medio, el segundo incremento se hace menos acusado, siguiendo el mismo desarrollo. Para la relación 25/75 el aumento inicial finaliza aproximadamente sobre el 55% de adición. En esta figura se observa como el incremento correspondiente al TEOS es muy pequeño, prácticamente no se observa, y está de acuerdo con la proporción de este compuesto en el medio, es decir, al ser una relación molar TEOS/TPOZ baja, la proporción existente de TEOS en el medio es también pequeña con lo que el incremento que podría producirse, como consecuencia de la unión del agua al producto hidrolizado, no sería apreciable en gran medida. De ahí la oscilación producida en la gráfica al final de la adición.

En la figura 61 se muestra la evolución de la banda situada a 3455 cm^{-1} correspondiente a agua adsorbida.

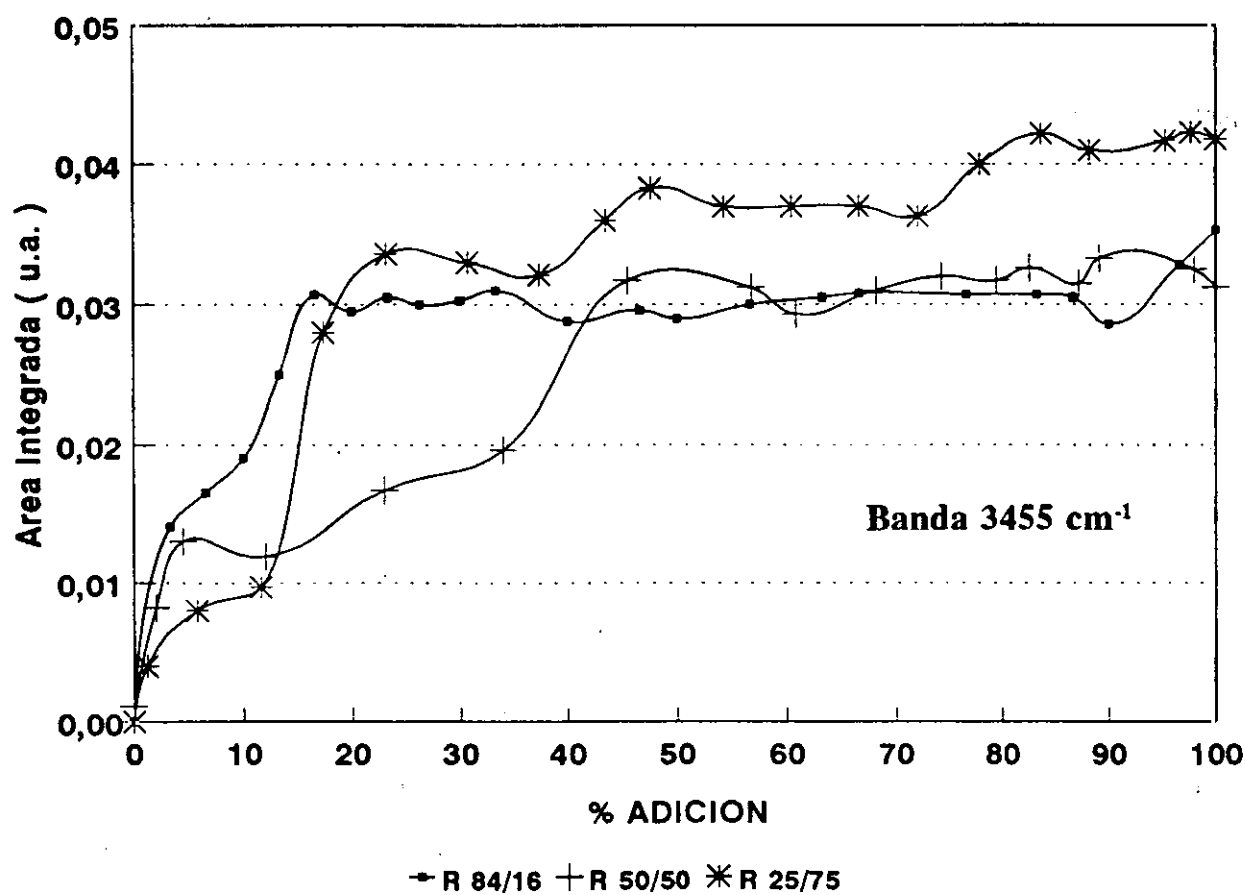


Figura 61.- Evolución de la banda situada a 3455 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

Esta banda prácticamente está presente cuando existe un sólido en disolución, es decir, es atribuida a agua adsorbida sobre el precipitado de hidróxido de zirconio. Al comentar esta banda, prácticamente vuelve a decirse lo mismo que en bandas las anteriores. En la relación 84/16 se observa un aumento bastante drástico en su intensidad hasta aproximadamente el 12% implicando que, una vez hidrolizado el TPOZ, éste se rodea de moléculas de agua en su superficie. Como puede apreciarse, a partir de este porcentaje, la banda prácticamente mantiene su área, es decir, al no haber más precipitado en el medio no se puede adsorber más agua y por tanto el área de la banda no cambia.

Sucede un proceso similar en la relación 50/50, en la que, el incremento de la banda es constante hasta el 40% de adición, es decir, hasta que se ha hidrolizado el TPOZ, para posteriormente mantenerse constante. En la relación 25/75 este aumento paulatino se produce hasta el 60% de la adición.

Por tanto, puede decirse que el precipitado de hidróxido de zirconio tiende rápidamente a adsorber agua en su superficie probablemente para estabilizar su estructura puesto que en el proceso de adición se observa como se va formando un precipitado de gran tamaño, como producto de la unión de varias partículas.

En la figura 62 se muestra la evolución experimentada por la banda correspondiente a los alcoholes.

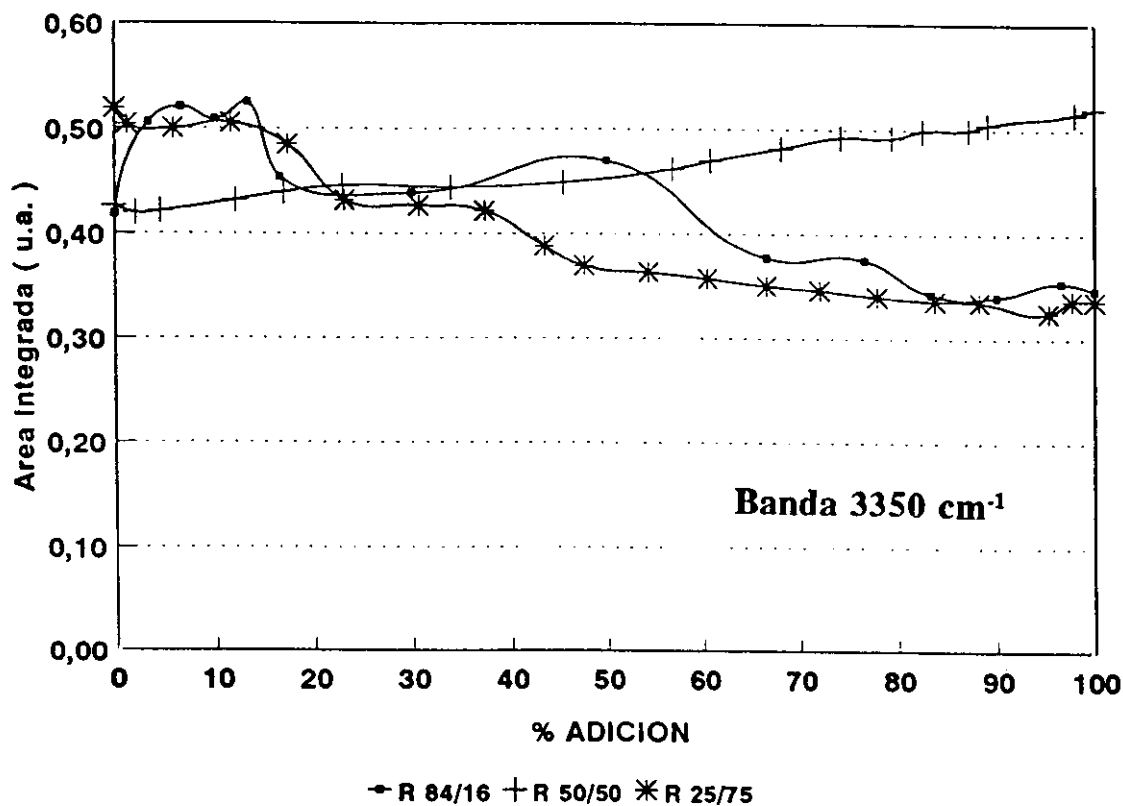


Figura 62.- Evolución de la banda situada a 3350 cm⁻¹ para las tres relaciones molares.

La tendencia que presenta es a aumentar constantemente como consecuencia de la introducción en el medio de etanol y propanol a partir de la adición de solución hidrolizante. Sin embargo, este incremento puede que no esté de acuerdo con la cantidad generada y adicionada puesto que, debido a la alta concentración de alcohol inicial, puede suceder que no se cumpla la ley de Lambert-Beer y cualquier adición o generación no tenga una respuesta adecuada.

La banda situada a 3225 cm^{-1} se representa en la figura 63 y es atribuida a la unión entre moléculas de agua por puente de hidrógeno.

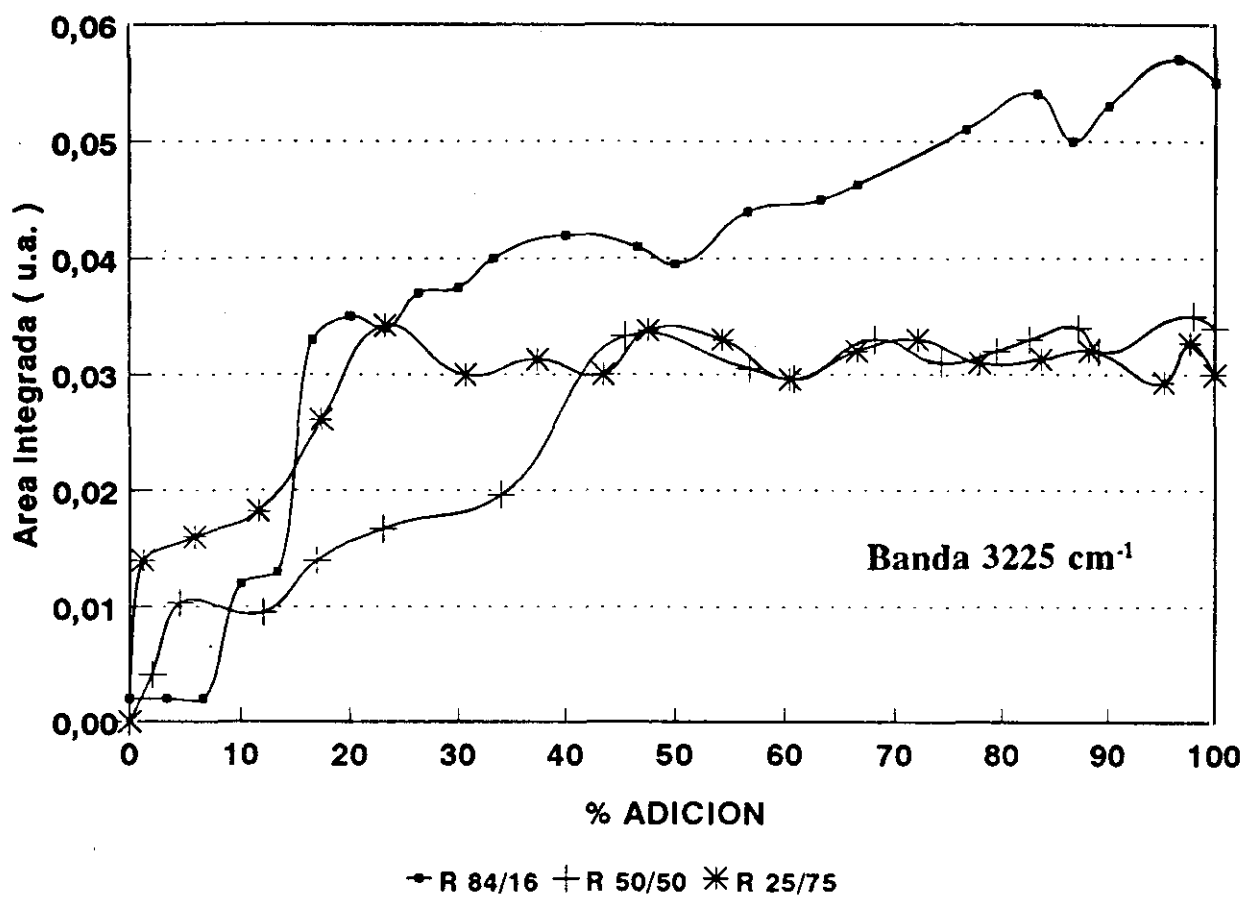


Figura 63.- Evolución de la banda situada a 3225 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

Las relaciones 84/16 y 50/50 muestran un comportamiento muy parecido en función de la cantidad de TPOZ presente en el medio. La banda, en la relación 84/16, no comienza a aumentar de forma considerable hasta que no se produce la hidrólisis del TPOZ. Se observa como esta banda crece rápidamente a partir del 10% de adición. Es decir, la presencia en el medio de una menor concentración de TPOZ y la menor reactividad del TEOS frente a la hidrólisis hace que las moléculas de agua adicionadas e unan entre ellas. Posteriormente, se

observa un comportamiento creciente. Hay que decir que no todo el agua adicionada se une por puente de hidrógeno, sino en una proporción similar, como muestra la intensidad relativa de la banda, a la que se une a los grupos OH o bien a la que se une superficialmente.

En el caso de la relación 50/50 esta banda aumenta progresivamente hasta el 40% de adición, mientras que para la relación 25/75 el incremento es semejante al de la relación 84/16, manteniéndola su intensidad constante a partir del 20% de adición. El comportamiento que sufre esta banda para las relaciones 50/50 y 25/75 no es el esperado, es decir, el aumento de la misma en el momento en el que la hidrólisis del TPOZ es prácticamente total.

En la figura 64 se muestra el desarrollo experimentado por la banda situada a 3120 cm^{-1} correspondiente a agua condensada capilarmente.

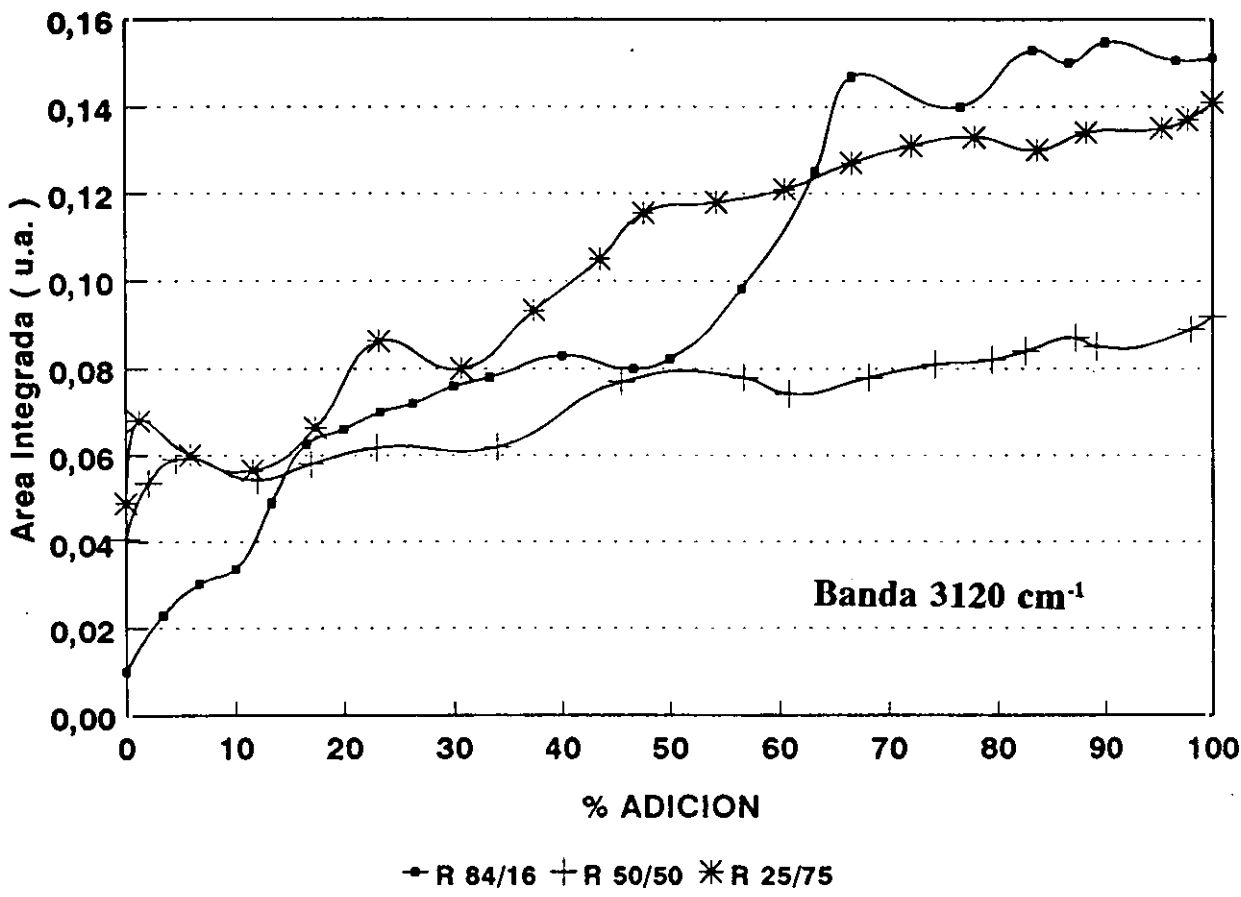


Figura 64.- Evolución de la banda situada a 3120 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

La tendencia de la banda para las relaciones 50/50 y 25/75 es prácticamente la misma, aumentando más la pendiente dependiendo del contenido en TPOZ, puesto que este agua se introducirá en los poros generados por el precipitado. Sin embargo, la relación 84/16 presenta una evolución totalmente diferente, observándose como el área de la banda aumenta de una

forma considerable hasta el 25% de adición. Esto puede ser interpretado de acuerdo con la baja concentración de TPOZ en el medio. Cuando se hidroliza una molécula, al haber tan poca cantidad de TPOZ el agua restante se introduce o queda retenida por la estructura del precipitado. Sin embargo, cuando la concentración de TPOZ aumenta, el agua es utilizada para producir la hidrólisis de más grupos alcóxido, introduciéndose en los poros de una forma progresiva, no tan drásticamente como ocurre en la relación 84/16.

En la figura 65 se muestra la evolución correspondiente a la banda situada a 2978 cm^{-1} .

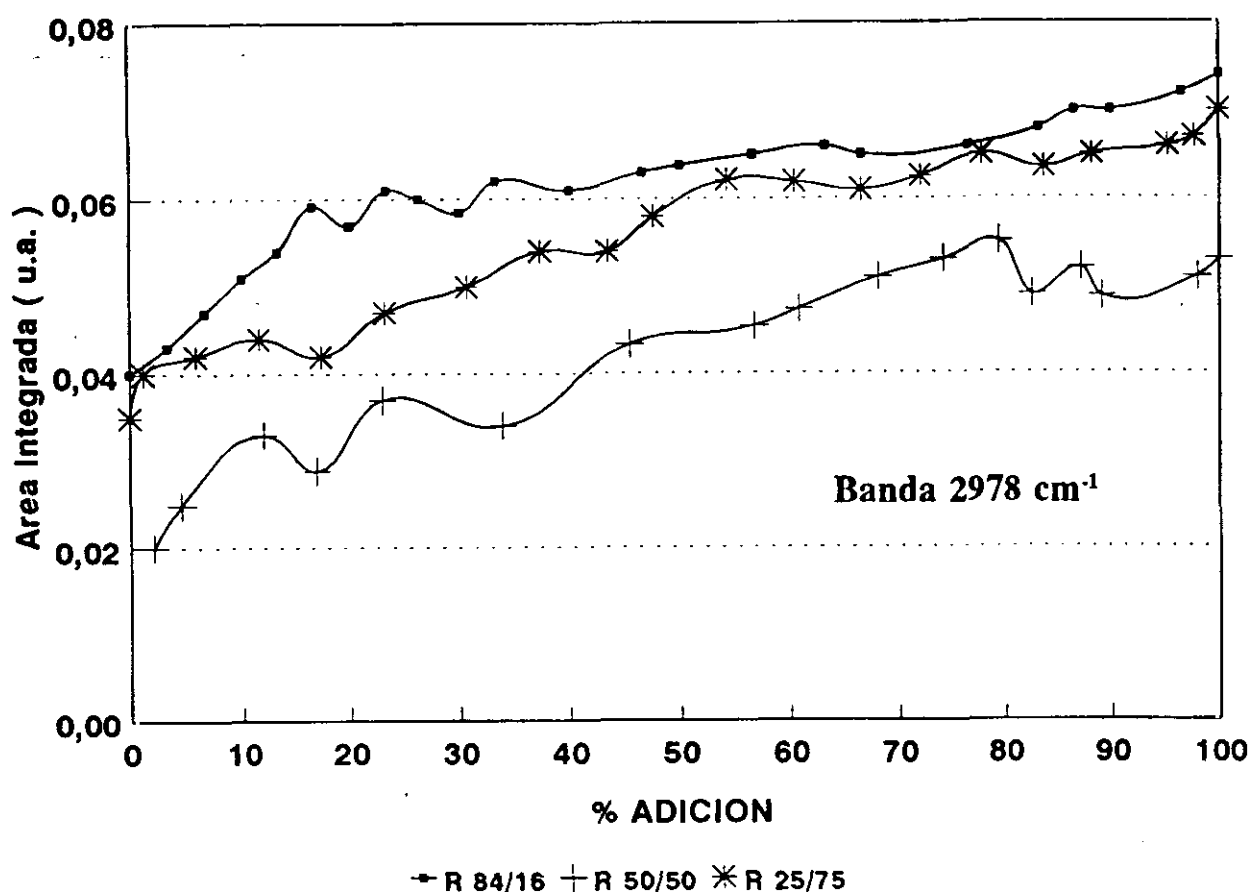


Figura 65.- Evolución de la banda situada a 2978 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

En todos los casos el aumento en la intensidad de la banda es pequeña puesto que, como se había comentado anteriormente únicamente son proporcionales a la cantidad de etanol y propanol introducido en el medio a partir de la solución hidrolizante. También puede ocurrir que la concentración será tan elevada que la concentración de estas especies esté situada fuera del rango de linealidad de la ecuación de Lamber-Beer.

ZONA DE ANALISIS : 1230 - 860 cm⁻¹

Las bandas totales, correspondientes a la zona espectral comprendida entre 1230-830 cm⁻¹ obtenidas por la deconvolución gaussiana se recogen en la Tabla XVII.

TABLA XVII

Bandas totales obtenidas por deconvolución gaussiana de las materias primas así como de la mezcla total.

	TEOS	TPOZ	EtOH	PrOH	Band.Tot.
1		1217 md			1217
2	1201 d		1204 md		1203
3	1170 mi	1173 i		1157 d	1173
4		1156 i			1156
5	1141 m	1132 mi	1125 mi	1124 i	1134
6	1107 mi	1103 m		1099 i	1106
7	1078 d	1082 mi	1090 mi	1083 d	1082
8	1061 mi	1069 d		1069 mi	1069
9		1056 mi	1048 mi	1054 mi	1056
10		1040 m		1043 m	1041
11				1030 md	1030
12	1020 m	1018 i		1016 mi	1016
13		1004 mi	1002 mi	1004 a	1006
14		985 md		981 i	981
15	965 mi	970 i		969 mi	969
16		951 d	955 i	959 d	955
17	932 i	929 md		929 d	932
18		909 md			909
19			905 i	905 md	905
20		888 md	882 mi	887 d	882
21	866 d	863 md		860 md	863
22		839 md		836 md	836

En la zona donde se producen las vibraciones de tensión O-C del TPOZ, entre 1130 y 1170 cm^{-1} se encuentra la presencia de dos vibraciones procedentes del TEOS, la situada a 1170 cm^{-1} , asignada al modo de balanceo del CH_3 , y de gran intensidad, y la situada a 1141 cm^{-1} de intensidad media, así como además las vibraciones, procedentes de los alcoholes, situadas a 1125 cm^{-1} para el etanol, de gran intensidad, y a 1124 cm^{-1} para el propanol también bastante intensa.

Por tanto, la única banda que es posible estudiar en la hidrólisis del TPOZ para diferentes relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ es la situada a 1156 cm^{-1} . En la figura 66 se muestra la evolución de dicha banda para composiciones TEOS/TPOZ (84/16, 50/50 y 25/75).

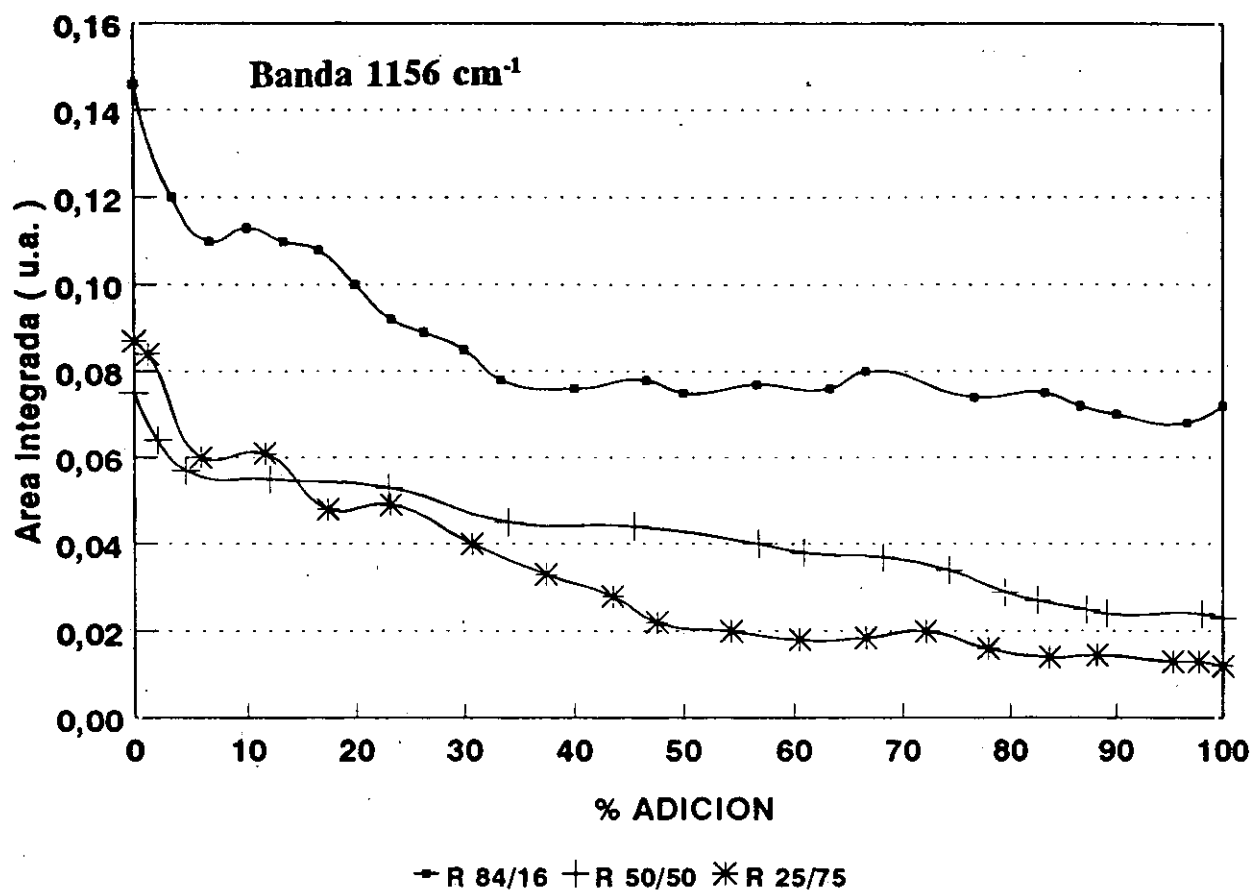


Figura 66.- Evolución de la banda situada a 1156 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

Esta banda decrece en intensidad pero se observa un comportamiento muy claro. A medida que aumenta el contenido en TPOZ en el medio, la pendiente de la representación se va haciendo más acusada. Esto no quiere decir que el proceso de hidrólisis del TPOZ en el medio sea más rápido sino que al haber un mayor contenido de TPOZ la contribución, de dicha banda al espectro total, es mayor. En los primeros momentos de la adición esta banda decrece muy rápidamente hasta el 5% de adición para todas las composiciones. La pendiente en todos

los casos es del orden de 0,004 u.a./% adición. A partir de este 5% se observa una estabilización, en el proceso, muy pequeña disminuyendo de nuevo en una forma pronunciada hasta el 60%, momento en el cual se estabiliza. Esta evolución se corresponde perfectamente con la tendencia mostrada por esta misma banda en la hidrólisis del TPOZ, en la cual se comentaba que probablemente la hidrólisis era total alrededor del 60%.

Otra de las bandas perteneciente al TPOZ es la situada a 1134 cm^{-1} . Esta banda tiene el inconveniente de que se encuentra solapada por las bandas situadas a 1125 y 1124 cm^{-1} , pertenecientes al etanol y propanol respectivamente, así como la situada a 1141 cm^{-1} perteneciente al TEOS. De todas formas ésta banda es de una intensidad moderada. La evolución de la banda situada a 1134 cm^{-1} para las diferentes composiciones se muestra en la figura 67.

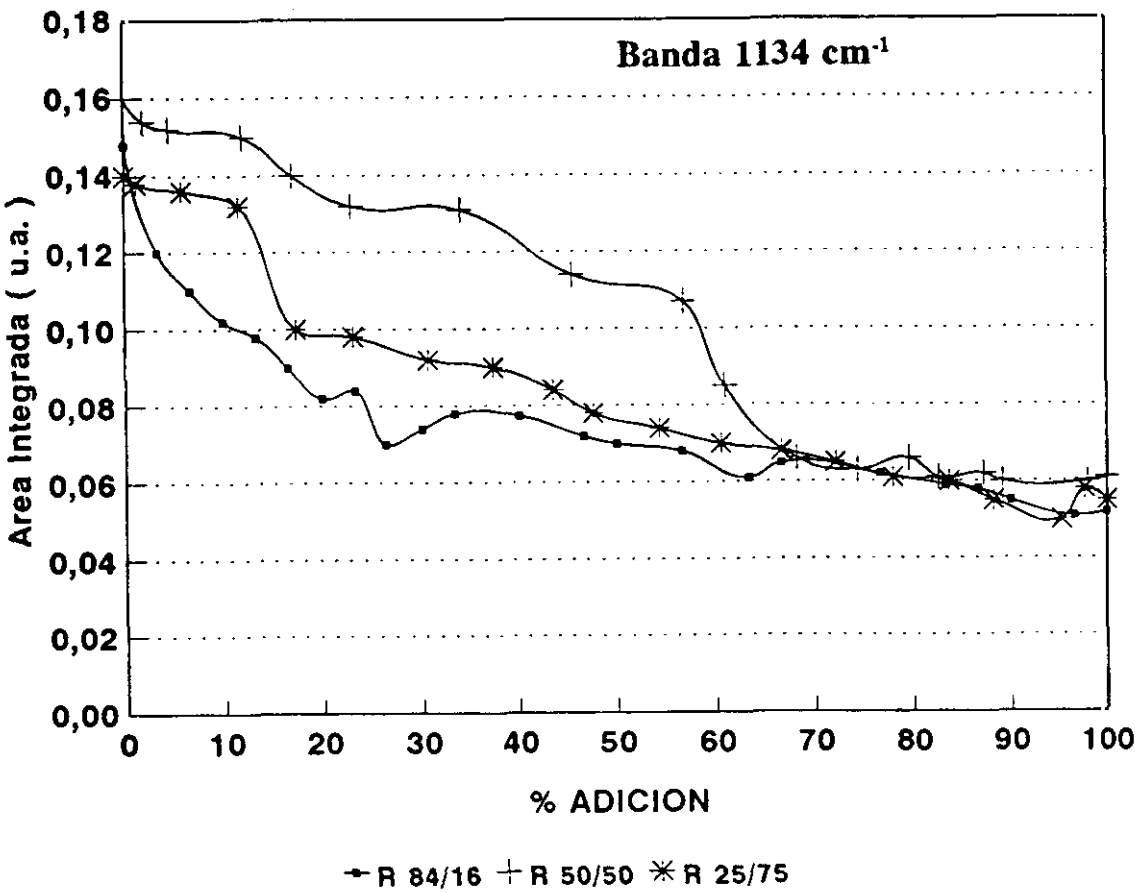


Figura 67.- Evolución de la banda situada a 1134 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

Cuando la relación TEOS/TPOZ es grande la contribución a esta banda está influenciada por las bandas pertenecientes a los alcoholes, por tanto su evolución es un poco difícil de seguir. Sin embargo, cuando la relación $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ es pequeña, esta banda es igual o más intensa que

la producida por los alcoholes, de forma que se observa como disminuye lentamente, pero de forma más pronunciada a medida que aumenta el contenido de TPOZ. En la relación 84/16, esta banda disminuye en un primer momento, probablemente debido a la hidrólisis, pero más tarde oscila fuertemente, observándose al final un aumento en la intensidad de la misma debido posiblemente a una mayor contribución, en esta zona, de las bandas debidas a los alcoholes.

En el caso de las relaciones 50/50 y 25/75, muestra una tendencia prácticamente lineal no observándose la evolución tan clara como ocurría con la banda situada a 1106 cm^{-1} .

En esta misma zona tiene lugar la vibración de balanceo del grupo CH_3 del TEOS a 1170 cm^{-1} , al igual que probablemente el balanceo del CH_3 del TPOZ, a 1173 cm^{-1} . Sin embargo, la contribución de la banda es un poco mayor en el caso del TEOS. En la figura 68 se muestra su evolución.

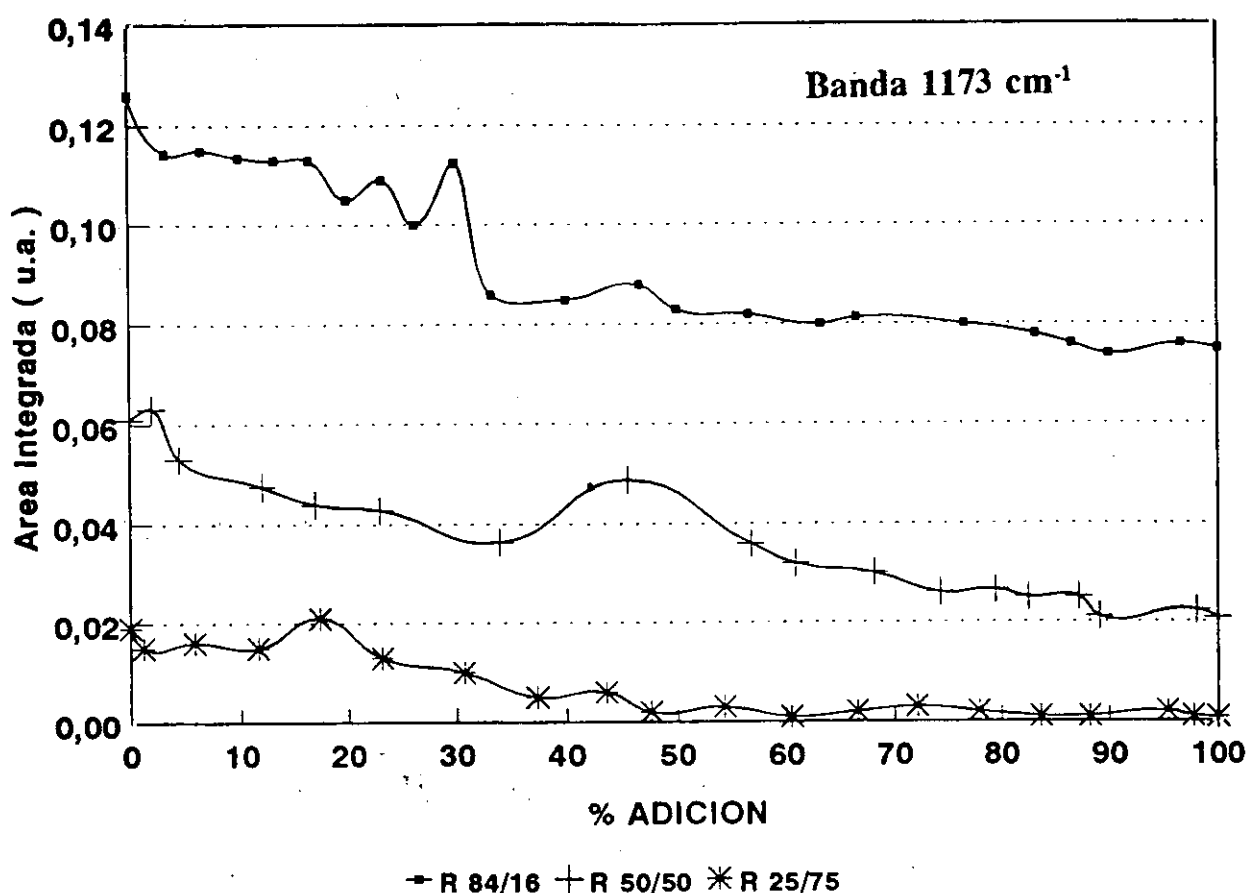


Figura 68.- Evolución de la banda situada a 1173 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

Como se mostró anteriormente en el caso de la adición de agua de hidrólisis al TEOS la tendencia de la banda es prácticamente constante, con lo cual, la contribución total será debida al TPOZ. Y esto es lo que se observa cuando se compara con la evolución en la hidrólisis de este compuesto.

Cuando se desciende un poco en frecuencia, aparece la vibración de tensión asimétrica O-C del TEOS situada a 1106 cm^{-1} . En la figura 69 se observa la tendencia de la misma.

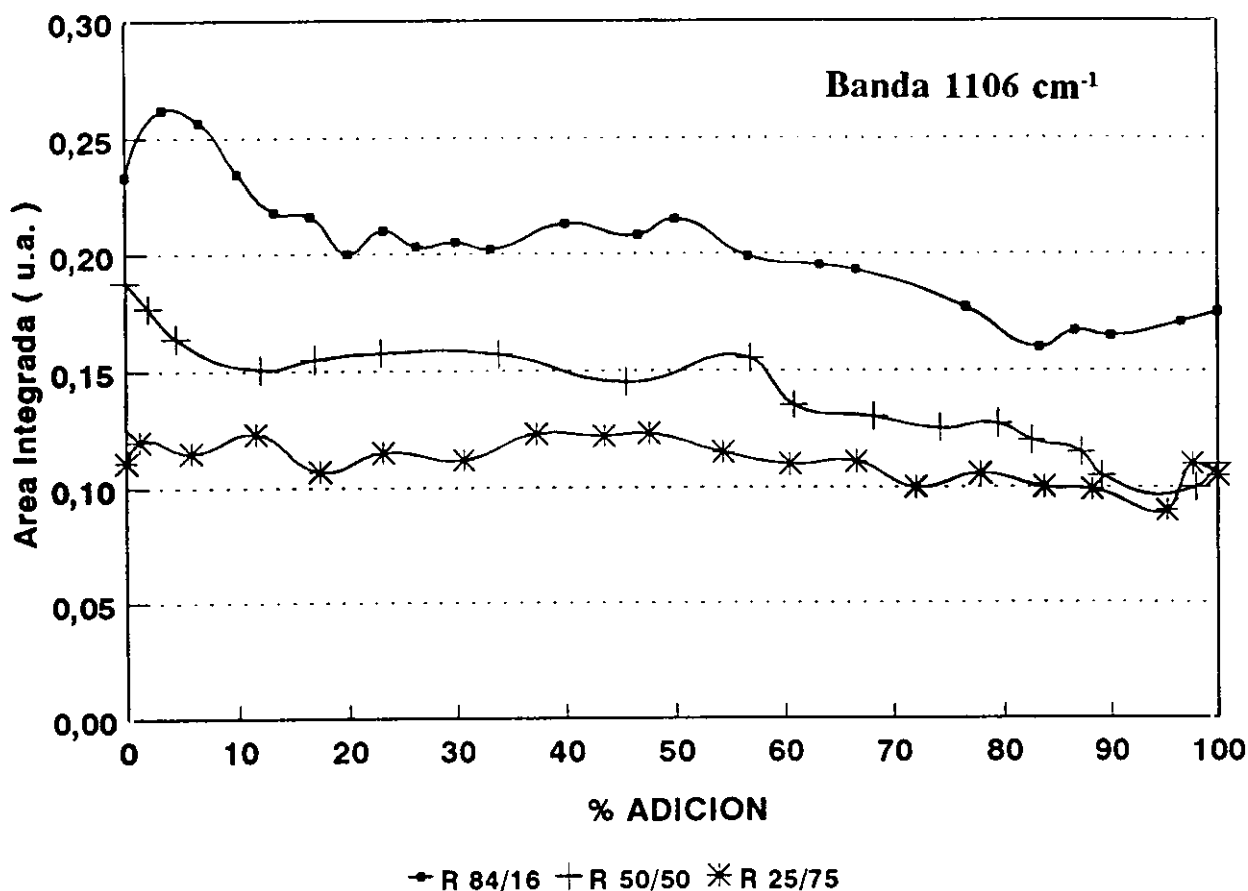


Figura 69.- Evolución de la banda situada a 1106 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

Para todas las relaciones molares se observa una zona inicial en la cual el área de la banda se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, esta zona lineal es mayor cuanto mayor es el contenido en TPOZ, es decir, primero se produce la hidrólisis del TPOZ y a continuación cuando todo, o prácticamente todo, el TPOZ se encuentra hidrolizado, comienza el proceso de hidrólisis en el TEOS. Esto se deduce de las representaciones, puesto que esta banda no comienza a disminuir su área hasta el 15% de adición para la relación molar 84/16, el 40% para la 50/50 y el 60-70% para la 25/75, correspondiendo con los moles de TPOZ presente en la disolución. Hay que tener en cuenta que, como se comentó en la hidrólisis de este compuesto, no es necesario la adición de 4 moles después por mol de alcóxido para provocar la hidrólisis total.

La ruptura del enlace O-C del TEOS y formación de grupos Si-OH genera una banda situada a 965 cm^{-1} . En la figura 70 se muestra la evolución de esta banda.

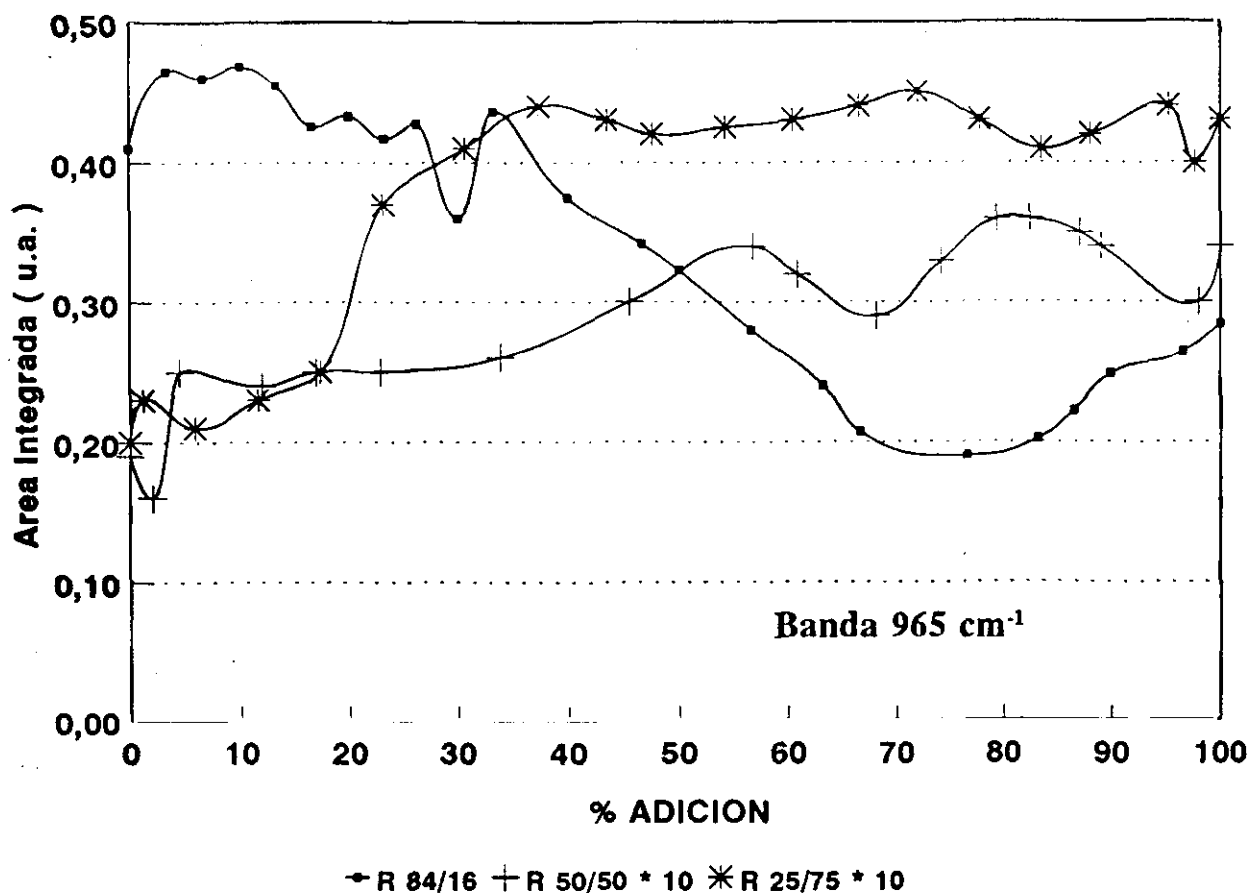


Figura 70.- Evolución de la banda situada a 965 cm⁻¹ para las tres relaciones molares.

Para la relación molar 84/16, la tendencia de la misma es aproximadamente igual que en el caso del TEOS, es decir, una disminución gradual de la banda por la ruptura de los enlaces O-C y posteriormente un incremento de la misma para la formación de los grupos Si-OH, para altos porcentajes de adición. Es decir, la banda total es la contribución de ambas vibraciones, lo que hace que el área final de la banda se anule. Para las relaciones 50/50 y 25/75 la evolución es más difícil de seguir, si bien al final de la adición aumenta de igual forma que en la relación 84/16. La tendencia en ambos casos parece ser contraria a la de menor relación molar de TPOZ, es decir, a aumentar paulatinamente. Este aumento es debido a la contribución en esta zona de una banda procedente del precipitado generado por la rápida hidrólisis del TPOZ. Este precipitado posee una banda muy amplia en esta zona. Puede observarse como para la relación molar 50/50 el área prácticamente se mantiene, mientras que para la relación molar 25/75 asciende constantemente. Así, a medida que aumenta el contenido en TPOZ se genera más precipitado aumentando de esta forma la intensidad de dicha banda.

Esto puede confirmarse a partir de las bandas correspondientes a los alcoholes, aunque de una forma aproximada, puesto que se adicionan los mismos en la mezcla hidrolizante. En la figura 71 se muestra la evolución de la banda correspondiente al propanol situada a 981 cm⁻¹.

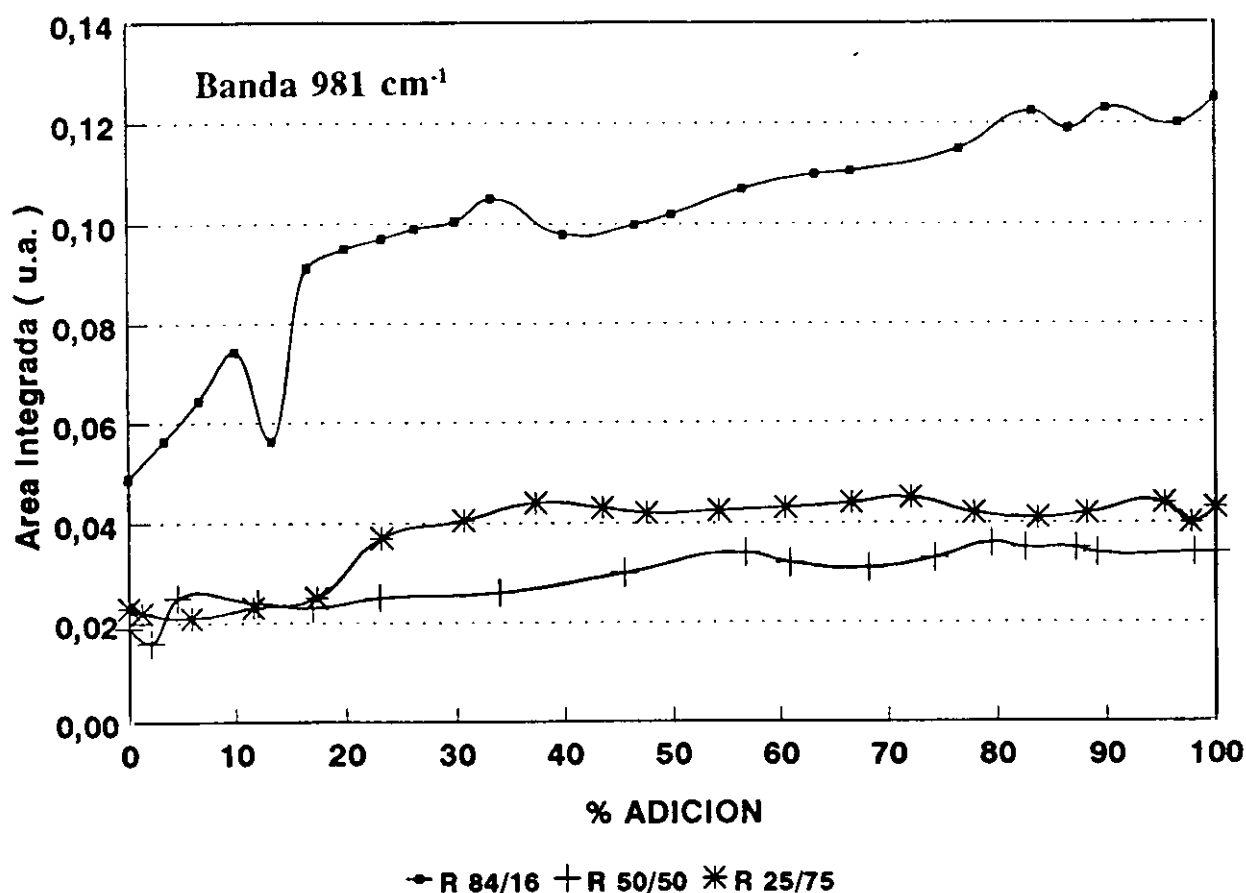


Figura 71.- Evolución de la banda situada a 981 cm⁻¹ para las tres relaciones molares.

En dicha figura se observa como, a medida que aumenta el contenido en TPOZ, dicha banda asciende más rápidamente para pequeños porcentajes de adición. En la figura 72 se muestra la banda correspondiente al etanol situada a 854 cm⁻¹ comportándose de igual forma que lo hace la del propanol. Sin embargo, la tendencia es a aumentar más rápidamente para menor concentración de TEOS. Este mayor aumento probablemente sea debido a la introducción en el medio de una mayor cantidad de etanol y no por la propia hidrólisis del TEOS.

La hidrólisis del TEOS puede seguirse también a partir de la banda situada a 932 cm⁻¹ como se muestra en la figura 73. Para las composiciones 84/16 y 50/50, la tendencia es muy similar, manteniéndose constante el área de la banda, para después comenzar a ascender a partir del 20% y 40% de adición, respectivamente. Esto indica que hasta que no se hidroliza el TPOZ no comienza a hidrolizarse el TEOS. Sin embargo, para la relación 25/75, la evolución no es tan clara como en las dos anteriores. Se observa como aumenta continuamente, lo que no parece muy razonable puesto que la proporción de TEOS es baja. Se podría esperar que el aumento de dicha banda se produjera a partir del 50% de adición.

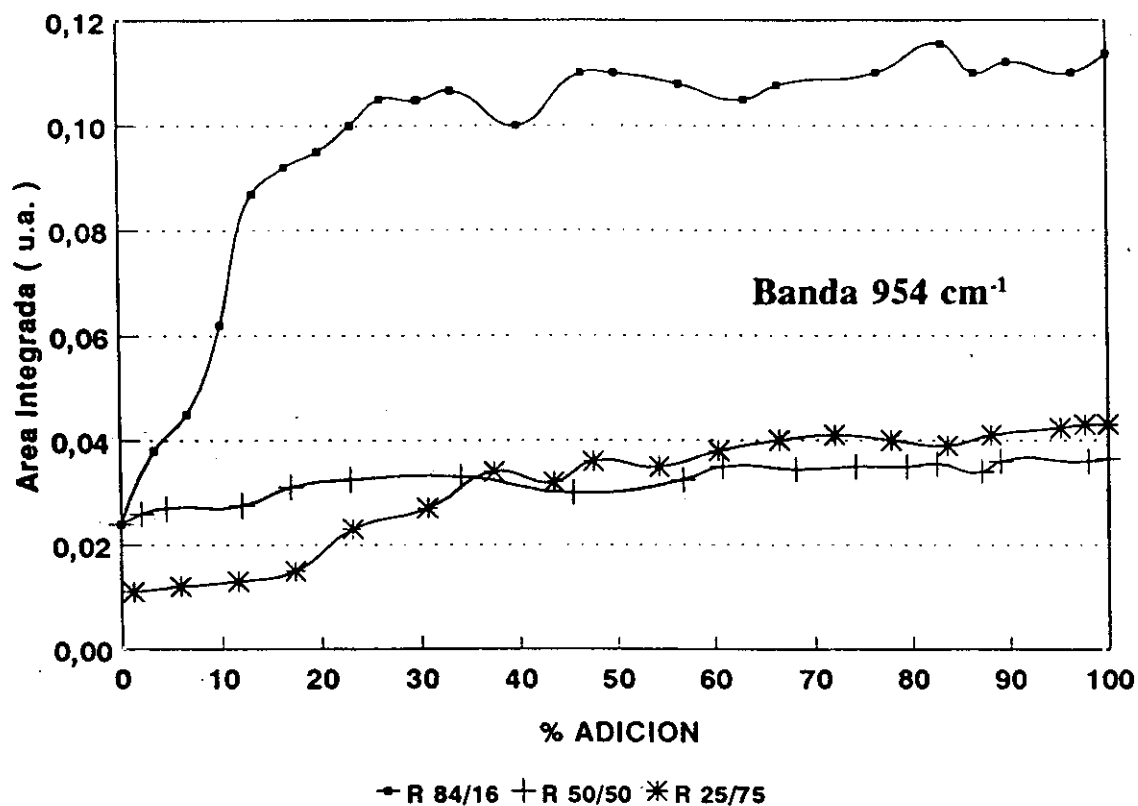


Figura 72.- Evolución de la banda situada a 954 cm⁻¹ para las tres relaciones molares.

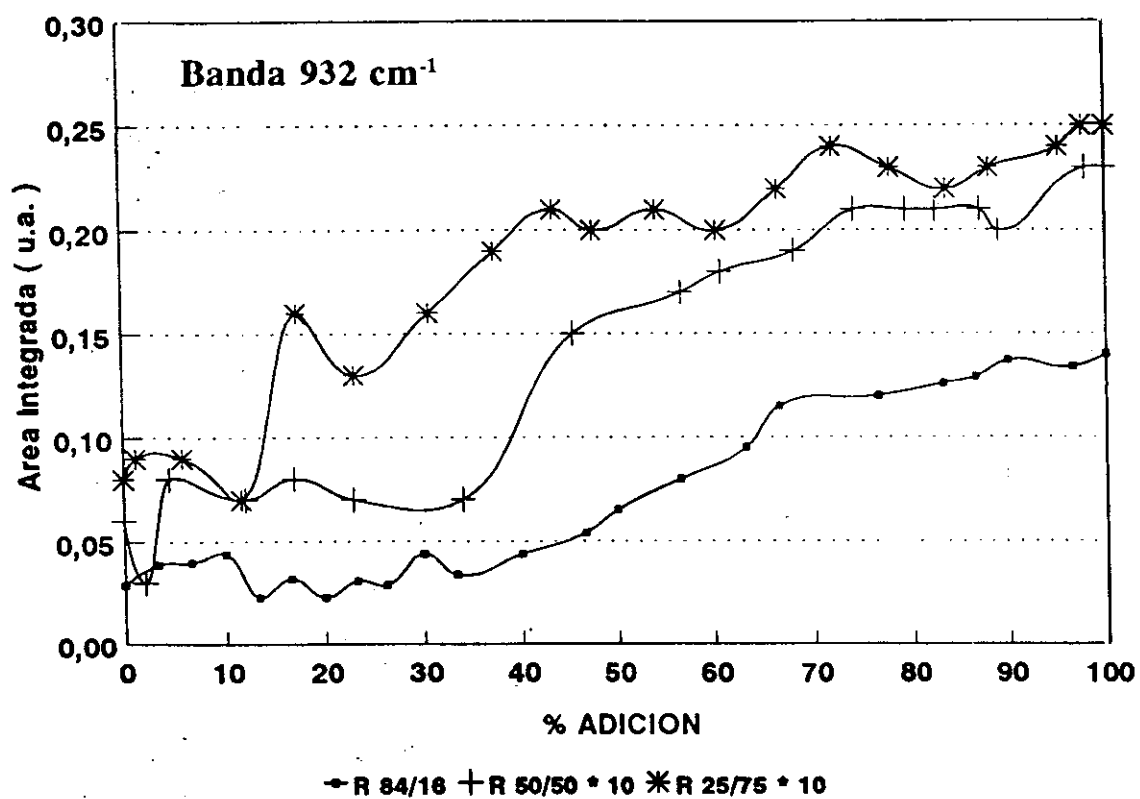


Figura 73.- Evolución de la banda situada a 932 cm⁻¹ para las tres relaciones molares.

ZONA 860-400 cm⁻¹.

En esta zona del espectro infrarrojo se encuentran las deformaciones de los grupos OH procedentes de los alcoholes así como del agua adicionada y también las tensiones antisimétricas Zr-O y simétricas SiO₄, así como el balanceo del grupo CH₂ del TEOS. La deconvolución gaussiana de esta zona proporciona las siguientes bandas individuales recogidas en la Tabla XVIII.

TABLA XVIII

Bandas totales obtenidas por deconvolución gaussiana de las materias primas así como de la mezcla total.

	TEOS	TPOZ	EtOH	PrOH	Band.Tot.
1	817 d				817
2			805 d		
3	792 mi			792 d	792
4	780 md			772 d	
5				755 d	755
6			695 f		695-700
7		670 md			650
8	660 d				650
9		639 md		640 mf	650
10			613 d		
11		598 i			600
12	573 d	574 md			574
13		553 i			553
14	533 d		535 mf		535(520)
15		505 mi			505(514)
16			498 d	499 d	
17				484 m	
18	474 mi				474
19		461 m	464 m	465 f	459
20	437 d		434 m	436 m	433
21	424 i	423 d			410

Como puede comprobarse, existen aproximadamente 14 bandas que pueden considerarse como fundamentales en la interpretación de la hidrólisis.

En la figura 74 se muestra la evolución de la banda situada a 816 cm^{-1} atribuida al balanceo de los grupos CH_2 del TEOS.

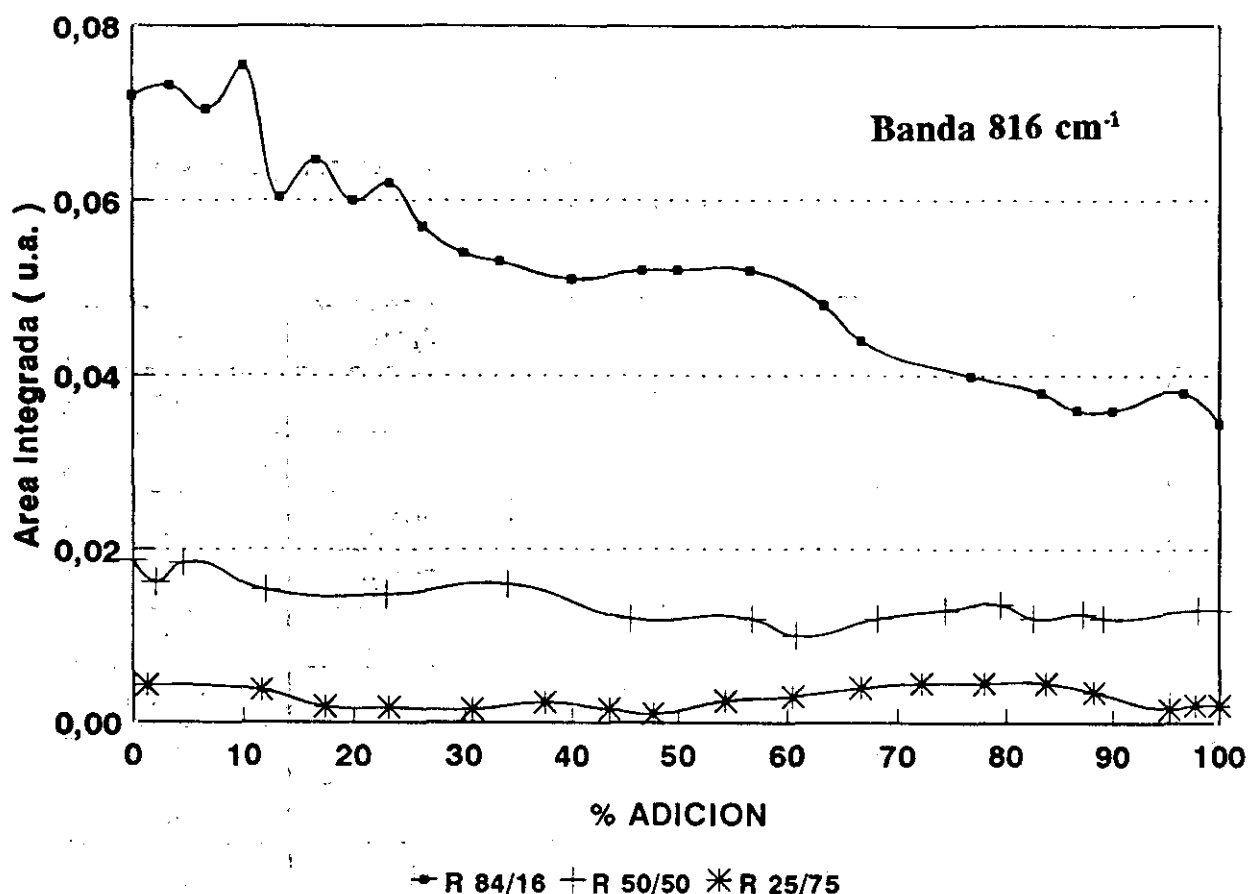


Figura 74.- Evolución de la banda situada a 816 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

Puede observarse como, para la composición 84/16, esta banda mantiene aproximadamente su área hasta el 10% de adición y a continuación desciende rápidamente. Esto implica que no comienza a hidrolizarse el TEOS hasta que no se ha hidrolizado totalmente el TPOZ. Para la relación molar 50/50 el decrecimiento de la banda es muy pequeño y para la relación 25/75 puede observarse como esta banda no presenta una tendencia fija, oscilando de una forma muy acusada. Esta oscilación es debida a la pequeña contribución que ejerce la banda al espectro total. Más bien parece ser que la banda mantiene su área.

La banda situada a 792 cm^{-1} , atribuida a la vibración de tensión asimétrica Si-O-Si de la red de sílice (10), o bien según Ypenburg (42) a la tensión asimétrica de grupos SiO_4 , muestra en todas las composiciones la misma tendencia como puede verse en la figura 75.

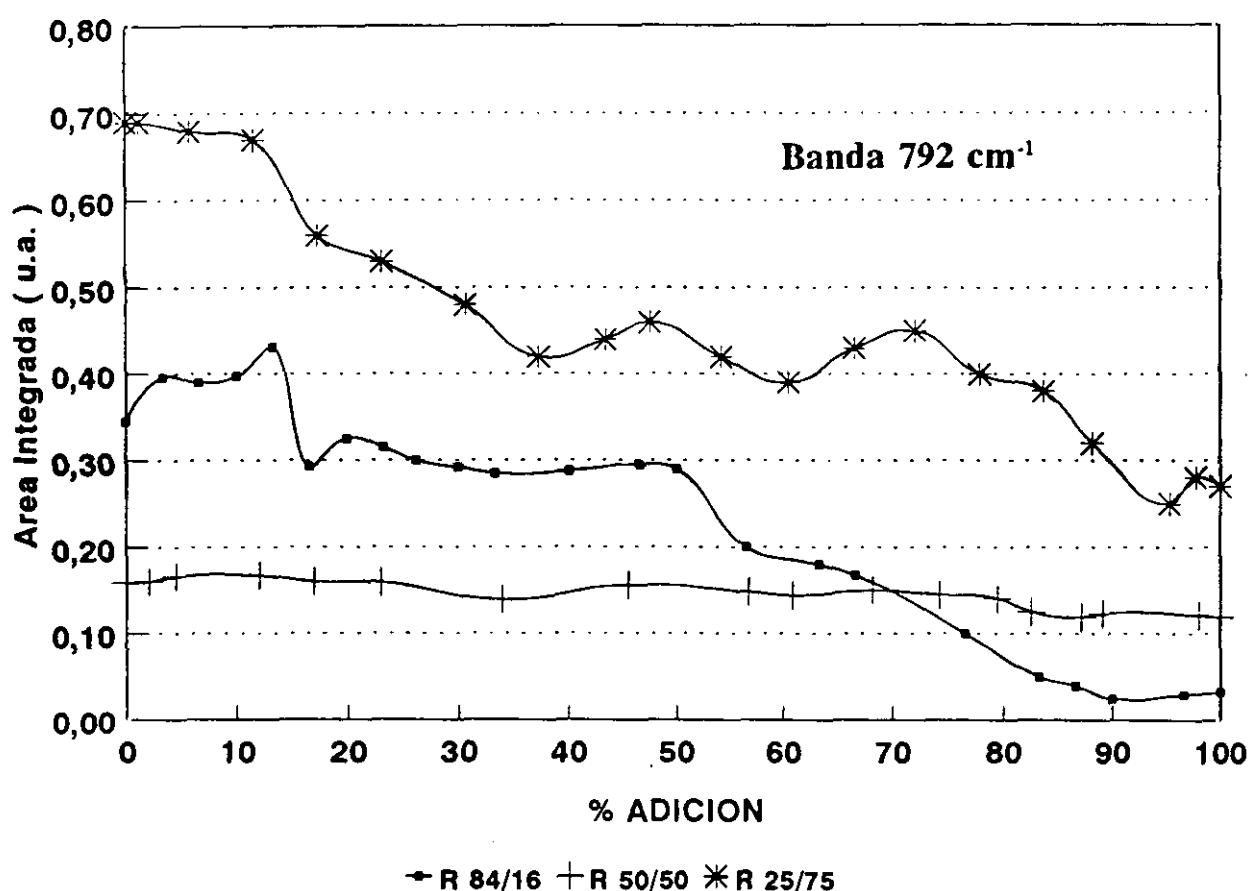


Figura 75.- Evolución de la banda situada a 792 cm⁻¹ para las tres relaciones molares.

En la composición 84/16, el decrecimiento es más acusado que para las restantes relaciones molares, pero de todas formas siempre tiende a decrecer. Sin embargo, por comparación con la misma banda en el proceso de adición de agua de hidrólisis al TEOS vimos que su área no cambiaba. En estos geles siempre tiende a disminuir. Esta disminución puede atribuirse a la ruptura de los tetraedros SiO₄ por reacción con el TPOZ para la formación de enlaces Si-O-Zr.

A la tensión asimétrica SiO₄ está asociada su correspondiente vibración de tensión simétrica SiO₄. Esta vibración se encuentra situada a 656 cm⁻¹ y su intensidad es aproximadamente más débil que la de 792 cm⁻¹. La detección de esta banda es sumamente difícil puesto que en la misma zona se encuentra la vibración de deformación de los grupos OH del propanol situado a 640 cm⁻¹ de una gran intensidad y anchura.

Otra banda que puede informar sobre la evolución del TEOS es la situada a 474 cm⁻¹, banda atribuida a la deformación O-C-C. En la figura 76 se muestra la tendencia de dicha banda.

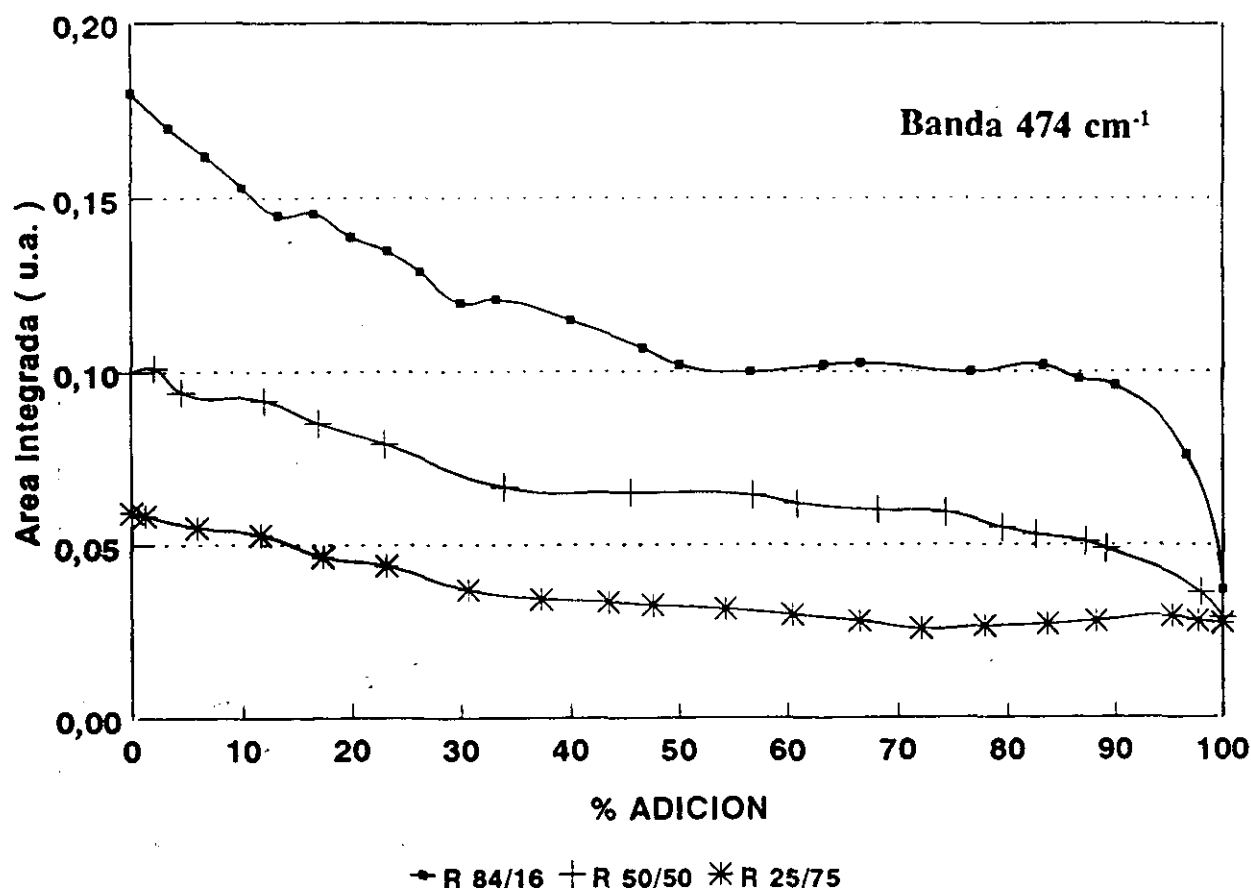


Figura 76.- Evolución de la banda situada a 474 cm⁻¹ para las tres relaciones molares.

Para todas las composiciones, la banda tiende a disminuir constantemente, si bien es cierto que, esta disminución, puede ser relativa puesto que como el área de la banda se normaliza con respecto al área total de la zona de deconvolución, ésta zona está influenciada predominantemente por las bandas procedentes de los alcoholes, y a medida que se va adicionando la disolución hidrolizante se están introduciendo en el medio estos alcoholes, además de los generados por la hidrólisis del TPOZ, haciendo que la contribución de esta banda al espectro total sea menor. Sin embargo, si se considera que la parte más importante es desde aproximadamente el 50% de adición hasta el fin de la misma, la tendencia es a disminuir constantemente en la relación 84/16, disminuir moderadamente para la relación 50/50 y a disminuir de igual forma para la relación 25/75. Ahora bien, esta disminución es mucho más acusada cuanto mayor es la relación molar TEOS/TPOZ.

Si esta banda está asociada a las deformaciones O-C-C debe seguir la misma tendencia que la banda situada a 1106 cm⁻¹ correspondiente a la tensión asimétrica O-C del TEOS.

Como se había comentado en la hidrólisis del TPOZ, las principales bandas de este compuesto en esta zona son las situadas a 597, 552, 504 y 462 cm⁻¹. La banda situada a 597 cm⁻¹

no es posible estudiarla puesto que aparece en la misma zona la banda procedente del propanol situada a 640 cm^{-1} , muy intensa y muy ancha que la enmascara. Sí es posible estudiar la evolución de las bandas restantes. En la figura 77 se muestra la tendencia de la banda situada a 552 cm^{-1} .

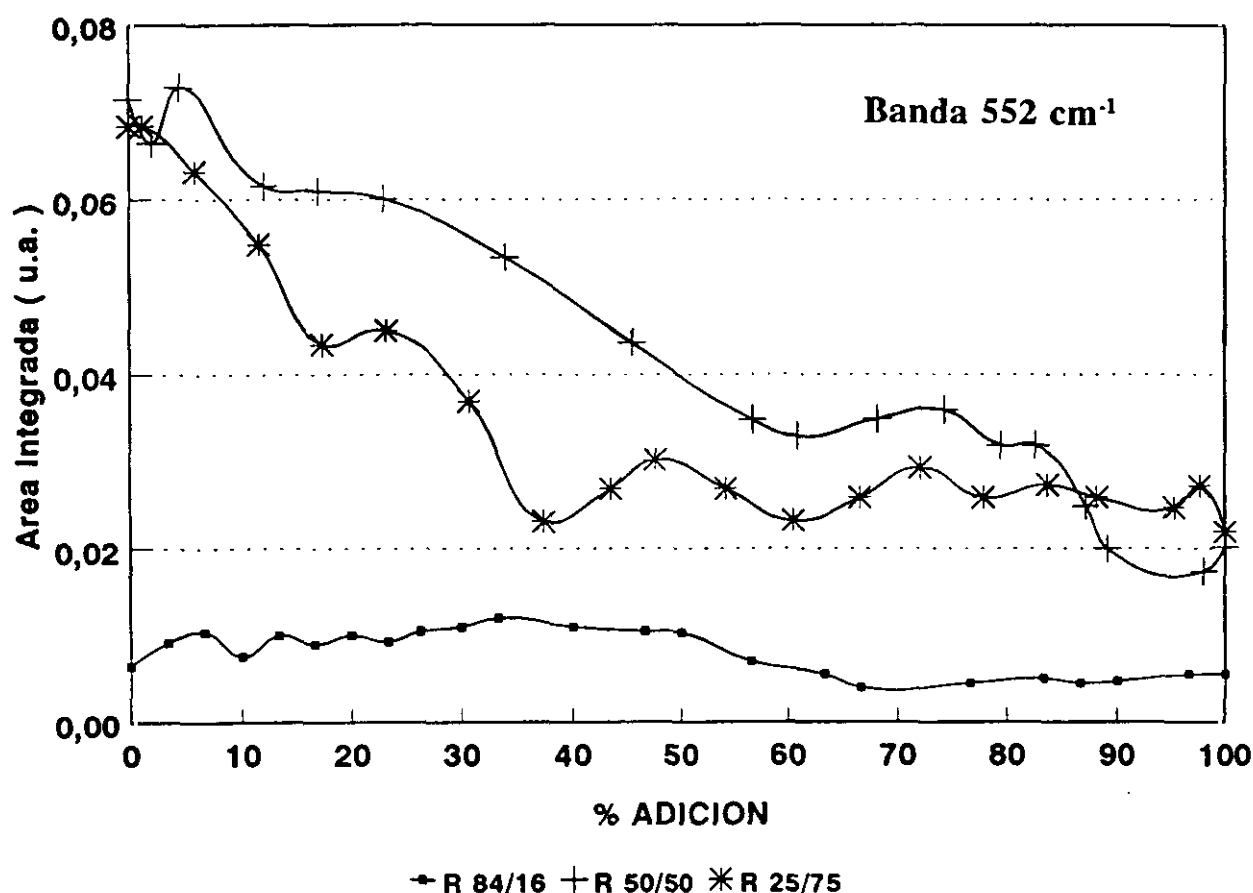


Figura 77.- Evolución de la banda situada a 552 cm^{-1} para las tres relaciones molares.

La muestra con bajo contenido en TPOZ no presenta una progresión constante debido a la poca contribución con respecto al espectro total. Para las restantes composiciones disminuye drásticamente en los primeros momentos de la hidrólisis, si bien a partir del 50% mantiene su intensidad relativa. Es debido a la contribución que ejerce en esta zona la banda procedente del etanol a 535 cm^{-1} , de forma que nunca tiende a desaparecer.

La evolución de la banda situada a 504 cm^{-1} es muy similar a la de 552 cm^{-1} por lo que no se expone.

En la figura 78 se muestra la evolución de la banda situada a 462 cm^{-1} .

Probablemente sea la menos influenciada de todas ellas, aunque se encuentre muy cercana a la banda procedente del TEOS, a 474 cm^{-1} , si bien la contribución es baja debido a la baja concentración del TPOZ en el medio.

Para la relación 84/16 se observa un decrecimiento muy rápido y luego un aumento también rápido. El decrecimiento se atribuye a la ruptura de los enlaces O-C del TPOZ y el aumento a la formación del precipitado de hidróxido de zirconio. Cuando se pasa a las relaciones molares 50/50 y 25/75 la tendencia es similar, decreciendo más rápidamente para la relación 25/75. Como se comentó en el caso de la hidrólisis del TPOZ estas bandas no desaparecen a causa de la formación de hidróxido de zirconio.

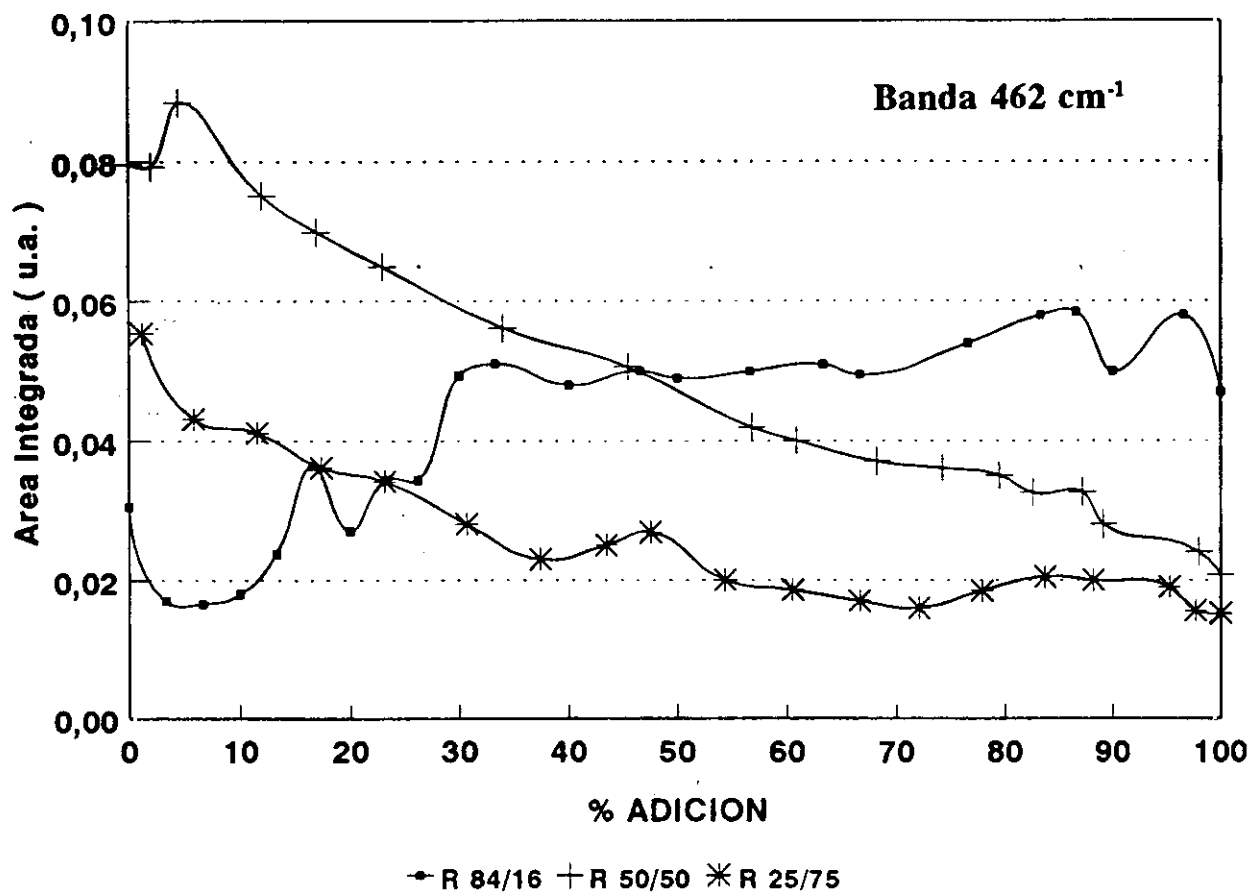


Figura 78.- Evolución de la banda situada a 462 cm⁻¹ para las tres relaciones molares.

IV.2.- ETAPA DE GELIFICACIÓN

INTRODUCCIÓN.

Se ha denominado proceso de hidrólisis y policondensación para diferenciarlo del de adición, al intervalo de tiempo que transcurre desde la finalización de la adición de la mezcla hidrolizante de alcoholes y agua hasta la gelificación completa de la muestra. No es un proceso de hidrólisis propiamente dicho y depende claramente del tipo de alcóxido utilizado. Así, mientras que en el caso del TPOZ este proceso está muy favorecido puesto que, como se comentó en el tema anterior, las bandas correspondientes a los enlaces Zr-O-C desaparecen incluso antes de haber adicionado toda la mezcla agua/alcohol y, por lo tanto, ya se ha producido la hidrólisis total, el TEOS es bastante más lento de hidrolizar, de forma que ambos procesos se encuentran en competencia dependiendo del pH del medio. Por tanto, la obtención de un gel depende, en principio, de la relación molar existente entre los alcóxidos así como de la relación molar agua/alcóxido.

En la Tabla XIX se muestran los tiempos correspondientes a la gelificación total de acuerdo con la relación molar TEOS/TPOZ.

TABLA XIX
Tiempos de gelificación

MUESTRA	SiO ₂	84/16	50/50	25/75	ZrO ₂
TIEMPO (Horas)	28	94	174	189	448

Como puede comprobarse, la muestra de menor tiempo de gelificación es la formada únicamente por sílice lo que es debido a la alta relación molar agua/alcóxido. Para las restantes muestras se observa como el tiempo total de gelificación aumenta a medida que aumenta el contenido en el alcóxido de zirconio habiendo una diferencia considerable entre las relaciones 84/16 y 50/50. Puesto que el compuesto que produce principalmente la gelificación es el TEOS, y el TPOZ sólo se hidroliza, a medida que disminuye el contenido de TEOS el tiempo necesario para la gelificación aumenta. Hay que decir que en la solución formada solamente por TPOZ no tenía lugar la gelificación sino que precipitaba hidróxido de zirconio.

Tanto el estudio de los espectros infrarrojos así como su análisis por deconvolución gaussiana de la totalidad del espectro, se interpretará de igual forma que la realizada para el proceso de adición es decir, todas las representaciones se harán en función del tiempo total requerido para la gelificación. Así, el final de la adición se corresponde con el 0% del tiempo

de gelificación mientras que el tiempo expuesto en la Tabla anterior se corresponde con el 100%. De esta forma se intenta que las representaciones gráficas que se obtengan estén mejor correlacionadas entre si, puesto que no es lo mismo interpretar la hidrólisis de un componente en función de un tiempo determinado que interpretarlo en función del porcentaje total requerido para la gelificación.

IV.2.1.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA GELIFICACIÓN DE UN SOL DE TEOS.

De igual forma que se realizó para la etapa de adición, los espectros infrarrojos correspondientes al proceso de hidrólisis se interpretarán, en función del tiempo correspondiente a la gelificación total de la muestra, separándolos en tres zonas de análisis, las comprendidas entre 4000 y 2000 cm^{-1} , donde se producen todas las vibraciones de los grupos O-H y C-H; entre 1800 y 860 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de agua libre y las vibraciones asimétricas de los grupos Si-O; y entre 860 y 400 cm^{-1} donde vibran las tensiones simétricas Si-O, las deformaciones de los alcoholes y deformaciones de enlace O-C-C del TEOS.

En la figura 79 (A, B, C, D, E, F) se presentan los espectros infrarrojos correspondientes a las muestras una vez finalizado el proceso de adición, durante todo el período de gelificación y hasta la gelificación total.

Cuando ha transcurrido un 10 % del tiempo necesario para la gelificación, figura 79 B, en la zona comprendida entre los 4000 y 3000 cm^{-1} , este espectro infrarrojo se diferencia del original principalmente en la intensidad y la anchura media de la banda. Este aumento se observa aproximadamente a 3650 y 3100 cm^{-1} , lo que es consecuencia de la unión por puente de hidrógeno del agua molecular a grupos Si-OH así como la unión entre moléculas de agua por el mismo mecanismo; este resultado es debido a la alta relación molar agua/TEOS utilizada. El aumento, en suma, llega a ser tan amplio que las tensiones correspondientes a los grupos C-H, a frecuencias menores de 3000 cm^{-1} , prácticamente se enmascaran.

En la zona comprendida entre 1800 y 860 cm^{-1} tienen lugar las vibraciones del agua libre, así como las vibraciones de los enlaces Si-O-C. La banda del agua libre, situada a 1630 cm^{-1} , muestra una alta intensidad. Se observan también claramente las bandas situadas a 1168, 1085 y 1048 cm^{-1} procedentes del TEOS. La existencia de estas bandas implica que la hidrólisis no es total. Además se observa como la banda correspondiente a la vibración de balanceo del grupo CH_3 del TEOS, situada a 960 cm^{-1} , todavía sigue manteniendo una intensidad importante.

En la zona comprendida entre los 860 y 400 cm^{-1} , los espectros infrarrojos tampoco muestran un cambio significativo. Se observan las bandas correspondientes a la tensión

asimétrica del TEOS a 790 cm^{-1} y, también se observa con bastante claridad, el hombro situado a 813 cm^{-1} correspondientes al modo de balanceo del grupo CH_2 del TEOS; el que este hombro aún mantenga una baja intensidad indica que tiene lugar la evolución de la hidrólisis. La banda correspondiente a la deformación O-C-C del TEOS situada a 473 cm^{-1} presenta una disminución en la intensidad debido al aumento de la intensidad de las bandas correspondientes al etanol, situadas a 680 y 563 cm^{-1} , como producto de la hidrólisis del TEOS.

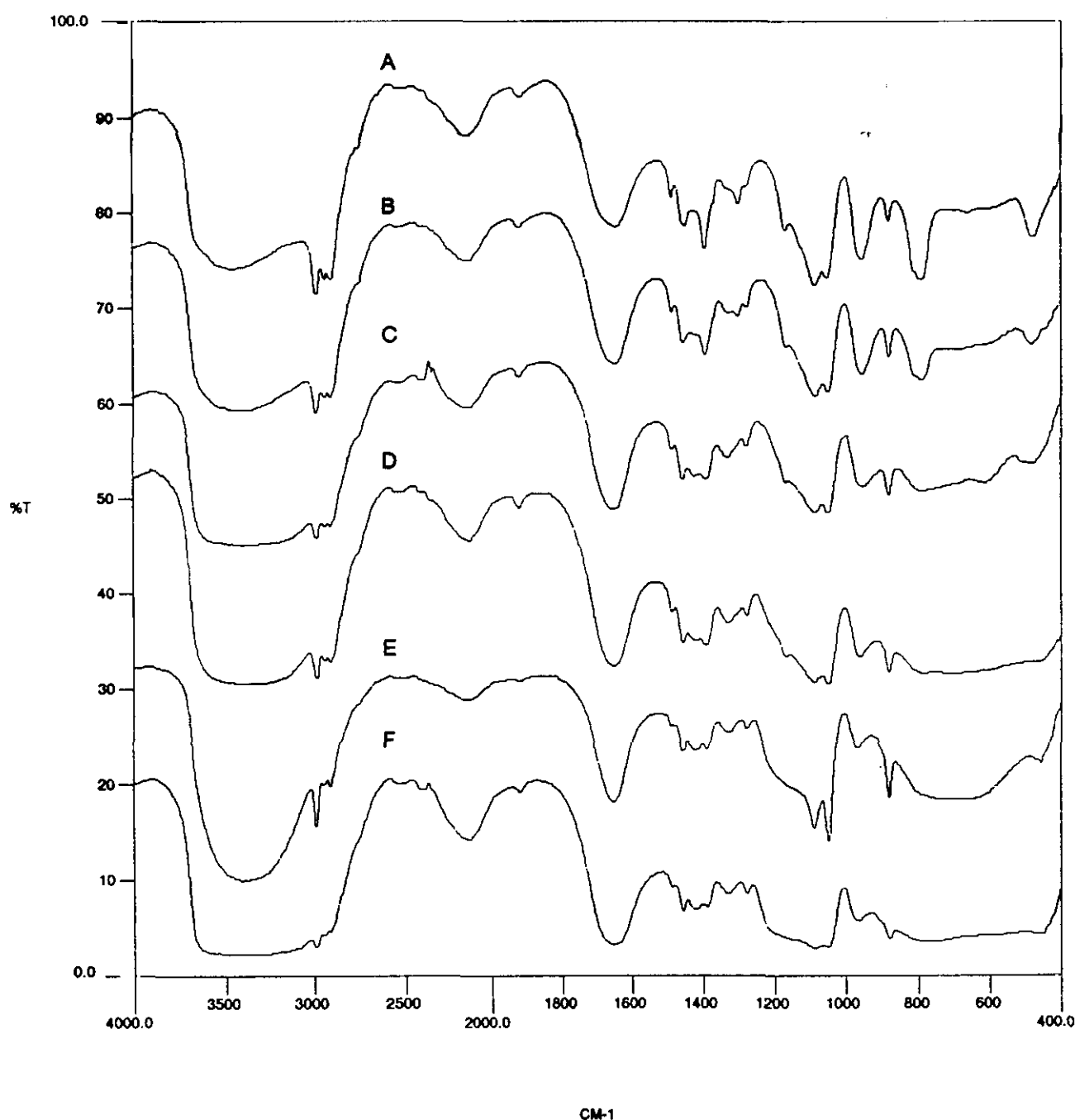


Figura 79.- Espectros infrarrojos correspondientes a la etapa de gelificación del TEOS. A) 0%, B) 10%, C) 20%, D) 50%, E) 75% y F) 100%, del tiempo total de gelificación.

Comparando los espectros infrarrojos correspondientes al 20% y 50% del tiempo necesario para la gelificación, figura 79 C y D, con el correspondiente al 10%, no se observa una gran diferencia entre ellos tanto en la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} , así como en la banda situada a 1630 cm^{-1} . Sin embargo, si se aprecia un ligero cambio en la zona comprendida entre los 1200 y 1000 cm^{-1} , donde la banda situada a 1168 cm^{-1} comienza a desaparecer lo que es producido por un aumento en la anchura media. Este aumento indica que el proceso que se encuentra favorecido es el de policondensación de los grupos Si-OH. Así mismo, se observa como la banda situada a 970 cm^{-1} disminuye ligeramente en intensidad aumentando en anchura.

En la zona comprendida entre los 860 y 400 cm^{-1} también se aprecian ciertos cambios. El primero de ellos es el crecimiento en anchura de la totalidad del intervalo, de forma que muchas de las vibraciones se encuentran enmascaradas por una mayor presencia del etanol generado por la hidrólisis. También se observa como la banda de 790 cm^{-1} decrece en intensidad respecto de las bandas situadas en la zona de 1200-1000 cm^{-1} , sucediendo lo mismo con la banda situada a 473 cm^{-1} . En el espectro correspondiente al 50% del tiempo total, el hombro situado a 813 cm^{-1} aparece muy débilmente indicando que, aunque la hidrólisis del TEOS es muy importante, todavía no se encuentra totalmente hidrolizado.

En la figura 79 E y F, se muestran los espectros infrarrojos correspondientes al 75% del tiempo total de gelificación, así como cuando se ha producido la misma. En la zona comprendida entre los 4000 y 3000 cm^{-1} no se aprecian cambios importantes, si bien se mantiene su gran anchura y, ya para la muestra que se encuentra totalmente gelificada las bandas correspondientes a los grupos C-H prácticamente no se observan.

La muestra totalmente gelificada presenta una mayor intensidad en la banda situada a 1630 cm^{-1} , cuando se compara esta banda con la zona de 4000-3000 cm^{-1} . Este aumento indica una mayor presencia de agua libre en el medio que es atribuida al proceso de policondensación. Puesto que el agua utilizada se encuentra unida por puente de hidrógeno a los grupos Si-OH, cuando se produce la policondensación de los mismos se deben romper estos enlaces, lo que implica un aumento de la cantidad de agua en el medio. Además, cuando se produce la policondensación mediante la unión de dos grupos Si-OH, se genera agua que también va a formar parte del medio, produciendo igualmente un aumento en la intensidad de la banda. En conclusión, la intensidad de esta banda es debida a tres factores, que son: la presencia de agua en exceso, la generada por la ruptura de los enlaces por puente de hidrógeno de grupos Si-OH y la generada en el proceso de policondensación.

En la zona comprendida entre los 1200 y 860 cm^{-1} , se aprecian un mayor número de cambios entre estos dos espectros y, en mayor medida, respecto de todos los anteriores. La muestra correspondiente al 75% del tiempo total presenta un aumento en la anchura e intensidad de esta zona, el cual se hace mucho más acusado para la muestra gelificada. Mientras que, para la muestra correspondiente al 75% se observa la pérdida del pico situado a 1168 cm^{-1} , todavía esta muestra presenta las bandas situadas a 1085 y 1048 cm^{-1} . La intensidad de la zona alrededor de 1160 cm^{-1} , la cual es la que muestra una mayor anchura, aún es aproximadamente la mitad de la intensidad total de la banda. Sin embargo, para la muestra gelificada la intensidad ha aumentado en gran medida siendo aproximadamente del mismo orden que la de las bandas situadas a 1085 y 1048 cm^{-1} . Este aumento es atribuido a la formación de la estructura tridimensional de la red de sílice formada por los enlaces Si-O-Si. En esta zona se encuentran los componentes LO y TO de la vibración Si-O-Si tal como se comentará posteriormente en los temas dedicados al proceso de secado y consolidación.

La banda situada a 960 cm^{-1} , disminuye en intensidad. Ahora bien, esta banda ya no es atribuida al balanceo del grupo CH_3 del TEOS sino que ahora es únicamente debida a los grupos Si-OH. Si se compara este último espectro con el correspondiente al TEOS se observa como la forma de la banda es totalmente diferente, habiéndose desplazado hacia menores frecuencias. Por tanto, es debida únicamente a las tensiones Si-O de los grupos Si-OH.

Finalmente, la zona comprendida entre los 860 y 400 cm^{-1} presenta una anchura e intensidad tal que no se observan las bandas situadas a 790 y 813 cm^{-1} , y está formada prácticamente por dos bandas situadas a 690 y 540 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los grupos OH tanto de los alcoholes como del agua presente en el sistema. Puede observarse como la banda correspondiente a las flexiones O-C-C situada a 472 cm^{-1} se ha desplazado hacia menores frecuencias, lo que es debido a la formación de enlaces Si-O-Si, o mejor dicho, la banda de 472 cm^{-1} desaparece surgiendo la banda correspondiente a la estructura tridimensional de la red de sílice.

Una vez vistos estos espectros, puede concluirse que el proceso de hidrólisis del TEOS finaliza aproximadamente una vez transcurrido la mitad del tiempo necesario para la gelificación y que está caracterizado por un aumento en la anchura de la zona del espectro comprendida entre los 1200 y 1000 cm^{-1} .

IV.2.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE OBTENCIÓN DE UN PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

El alcóxido de zirconio, TPOZ, tiene una alta velocidad de hidrólisis y, como consecuencia de ello, la hidrólisis total se produce incluso antes de haber finalizado el proceso de adición de la mezcla agua/alcohol. Además, esta hidrólisis genera únicamente un precipitado blanco de hidróxido de zirconio no produciéndose en ningún momento un estado de gel. Por ello, los espectros infrarrojos que corresponden a este intervalo de tiempo no presentan cambios apreciables, tal como se comentará a continuación.

En la figura 80 (A, B, C, D, E) se muestran los espectros infrarrojos correspondientes al 0, 25, 50, 75 y 100% del tiempo total de este proceso.

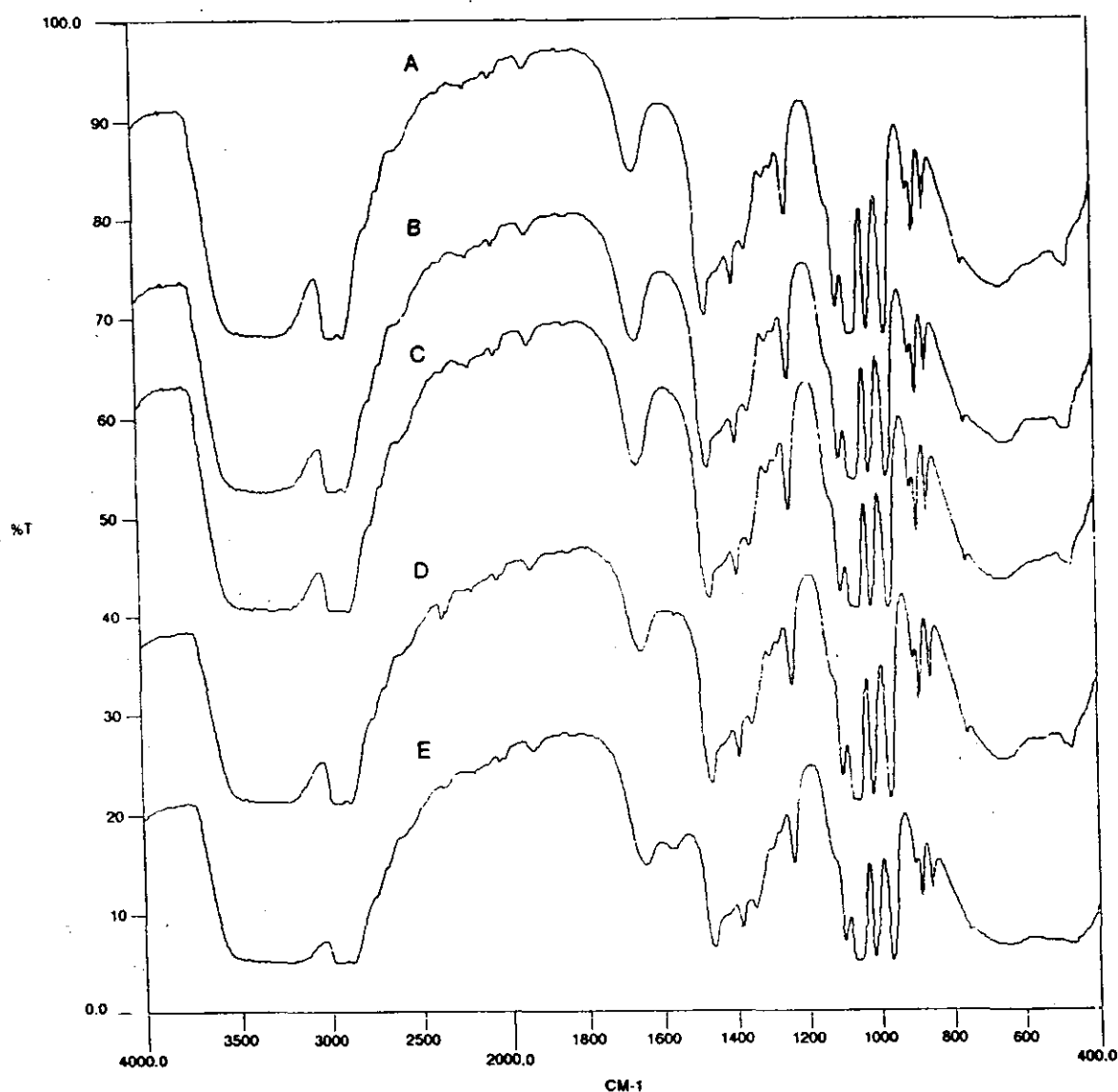


Figura 80.- Espectros infrarrojos correspondientes a la etapa de obtención de un precipitado de hidróxido de zirconio, donde: A) 0%, B) 25%, C) 50%, D) 75% y E) 100%, del tiempo total.

La zona en la cual vibran las tensiones O-H, $4000-3000\text{ cm}^{-1}$, no presenta un gran cambio. Se observa solamente, para la muestra de tiempo final, una mayor anchura media en la totalidad de la banda, permaneciendo prácticamente constante la intensidad de la misma. Esta mayor anchura se atribuye a un aumento en el contenido en agua de la muestra y, sobre todo, a aquella condensada capilarmente, cuya vibración se produce alrededor de 3120 cm^{-1} . Esta mayor cantidad de agua es consecuencia del proceso de policondensación entre los grupos Zr-OH, de forma que se generará agua a partir de los que se encuentren unidos por puente de hidrógeno, además de la generada al unirse dos grupos Zr-OH. La anchura de la banda aumenta bastante y, puede observarse, como las bandas correspondientes a los grupos C-H, por debajo de 3000 cm^{-1} , pierden su nitidez inicial.

La banda correspondiente al agua libre, situada a 1630 cm^{-1} , presenta un ligero incremento a medida que avanza el proceso y, al final del mismo, llega a ser aproximadamente la mitad de intensa que la amplia banda centrada a 3300 cm^{-1} . Dicha banda proporciona una mayor información sobre la, ya comentada anteriormente, generación de agua libre por la policondensación. En la muestra correspondiente al 100% se observa la presencia de una nueva banda situada a 1580 cm^{-1} . Esta banda es atribuida a la formación de bicarbonato de zirconio como producto de la adsorción de CO_2 ambiental por parte de la muestra. El zirconio actúa como catalizador de este proceso (186).

La zona comprendida entre los 1200 y 850 cm^{-1} presenta todas las características peculiares del espectro del propanol, es decir, todas las bandas pertenecen a este alcohol. La polimerización del TPOZ no genera ninguna banda en esta zona, como ocurría en el caso del TEOS, sino que se producen a menores frecuencias como se verá a continuación.

En la zona comprendida entre los 850 y 400 cm^{-1} es donde se aprecia la formación de los enlaces Zr-O-Zr a partir de la policondensación de los grupos Zr-OH. Sin embargo, todos los espectros infrarrojos muestran un comportamiento similar al del propanol observándose una amplia banda centrada a 660 cm^{-1} . Pero al igual que sucedía en la zona $1200-850\text{ cm}^{-1}$, únicamente el espectro que presenta cierta diferencia respecto a todos los demás es el correspondiente a la muestra final. Esta diferencia es muy poco apreciable pero puede distinguirse, y es un aumento en la intensidad del espectro aproximadamente a 550 cm^{-1} . Este ligero aumento puede ser atribuido al proceso de polimerización que se produce entre dos grupos Zr-OH. Como consecuencia de este aumento se observa una disminución en la nitidez correspondiente a la banda del alcohol. También, como producto de la policondensación, se produce un aumento en la anchura total del espectro infrarrojo en esta zona.

Por tanto, en el intervalo de tiempo que transcurre desde el final de la adición hasta la "gelificación", el cambio más importante que se produce en los espectros infrarrojos, es la aparición de una pequeña banda centrada a 550 cm^{-1} , correspondiente a la polimerización de los grupos Zr-OH.

IV.2.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA ETAPA DE GELIFICACIÓN DE SOLES DE DIFERENTES RELACIONES MOLARES TEOS/TPOZ.

El proceso de hidrólisis y policondensación depende estrechamente de la relación TEOS/TPOZ utilizada inicialmente, puesto que, mientras el TPOZ precipita, el TEOS reacciona más lentamente con el agua. Como consecuencia de esta menor velocidad de hidrólisis, el TEOS va polimerizando lentamente para formar una red tridimensional hasta la gelificación total. Como se mostró en la Tabla XIX, el tiempo necesario para la gelificación aumenta en función del menor contenido en TEOS de la muestra inicial. Así, mientras que la relación 84/16 utiliza aproximadamente 4 días para su gelificación, bajo agitación constante, la relación 25/75 utiliza más del doble. Sin embargo, la diferencia existente entre las relaciones 50/50 y 25/75 es pequeña indicando que, en este caso, el TPOZ es el compuesto que más decisivamente influye en el proceso.

En la figura 81 (A, B, C) se muestran los espectros infrarrojos para las tres relaciones molares al inicio del proceso de formación del gel. Estos espectros infrarrojos se encuentran normalizados respecto al tiempo total de hidrólisis con el fin de poder analizarlos dentro de una misma escala de tiempos relativos a la gelificación.

En la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} , las tres composiciones muestran una banda muy ancha centrada aproximadamente a 3350 cm^{-1} . En comparación con los espectros originales, todos ellos presentan una mayor anchura en esta zona lo que corresponde a la formación de grupos Si-OH, Zr-OH, así como agua de coordinación unida al precipitado de hidróxido de zirconio. También se observan muy nítidamente las bandas correspondientes a los grupos C-H, situadas por debajo de 3000 cm^{-1} . Sin embargo, hay una diferencia sustancial entre estos espectros y es la tendencia que muestra la zona inferior a los 2800 cm^{-1} . A medida que aumenta el contenido en zirconio esta zona se va haciendo más ancha a la vez que se produce una mayor absorción; este hecho es debido a la formación de bicarbonato de zirconio por adsorción del CO_2 atmosférico.

Alrededor de los 1630 cm^{-1} , donde se produce la flexión del agua molecular y que es característica únicamente de agua libre, se observa como las relaciones 84/16 y 50/50 no presentan esta banda, siendo bastante intensa para la relación 25/75. Dicha ausencia se atribuye a que todo el agua adicionada se encuentra bien unida a los grupos Zr-OH, o bien unida entre

si en la relación 84/16. En la relación 50/50 la mayor proporción de esta agua se encuentra como agua de coordinación. Sin embargo, la relación 25/75 si que presenta una cierta intensidad por lo que dicha agua se encuentra entre las partículas de hidróxido de zirconio precipitado.

En la zona comprendida entre los 1200 y 850 cm^{-1} aproximadamente, tienen lugar las vibraciones de todos los compuestos utilizados, excepto del TPOZ, ya que como se vió en el proceso de adición, la ruptura de los enlaces Zr-O-C es tan rápida que en un corto período de tiempo el espectro obtenido es el correspondiente al propanol.

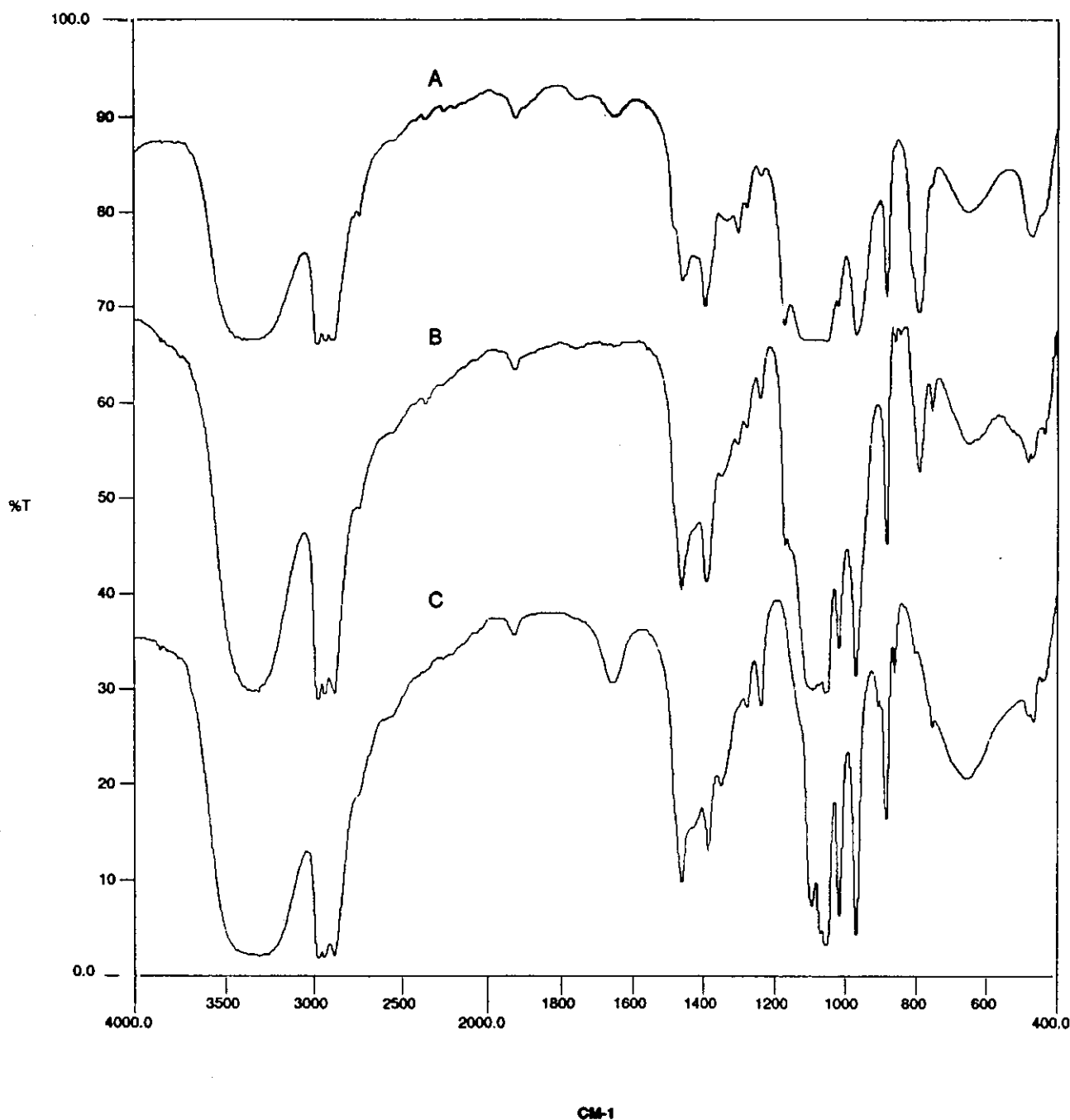


Figura 81.- Espectros infrarrojos correspondientes a las muestras originales en la etapa de gelificación de las relaciones, A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

La muestra de relación 84/16 presenta todas las características del espectro infrarrojo original, es decir, no se ha producido en gran medida la hidrólisis del TEOS. Se observa muy claramente la banda situada a 1168 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de balanceo del CH_3 de este compuesto. A frecuencias inferiores, se observa una banda ancha, no muy nítida, como consecuencia de la alta concentración de etanol y propanol presentes en el medio, banda que no permite establecer si se han formado enlaces Si-O-Si. Sin embargo, estos enlaces se detectan por un aumento en la anchura del conjunto de dicha banda. En la relación 50/50, al haber una menor concentración de TEOS la banda se hace más estrecha, aunque su presencia indica que el TEOS no se encuentra totalmente hidrolizado. En la relación 25/75 la concentración de TEOS es tan pequeña que esta banda no aparece. Sin embargo, si se observa un hombro que puede atribuirse a dicha vibración. Por lo demás, el espectro se asemeja, en gran medida, al del propanol.

En la zona comprendida entre los 850 y 400 cm^{-1} , el espectro infrarrojo correspondiente a la relación 84/16 presenta todas las características del espectro del TEOS observándose la existencia de la banda situada a 790 cm^{-1} , así como, el ligero hombro asociado con la misma a 813 cm^{-1} . También se observa la banda situada a 472 cm^{-1} correspondiente a la deformación O-C-C. Situada a 640 cm^{-1} aproximadamente se observa una banda de gran intensidad que es característica del propanol, indicando que existe una gran concentración de este compuesto como consecuencia de la generación del mismo por parte del TPOZ.

El espectro infrarrojo de la relación 50/50, en esta zona, es bastante diferente. La banda del TEOS situada a 790 cm^{-1} ha perdido gran intensidad y prácticamente está enmascarada por la banda del propanol, aunque se intuya la misma por el pequeño hombro a esta frecuencia. También la banda situada a 472 cm^{-1} se encuentra enmascarada por este motivo. En comparación con la relación 84/16, la totalidad de las bandas presentan una mayor anchura producida por los alcoholes.

En esta zona, la relación 25/75 presenta el espectro característico del propanol, el cual ahora se encuentra como componente mayoritario al ser generado por el TPOZ. Las bandas atribuidas a la formación de enlaces Zr-O-Zr se encuentran también en esta zona, pero no se aprecian debido a la gran intensidad de las bandas del alcohol.

En la figura 82 (A, B, C) se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a las tres relaciones molares cuando ha transcurrido un 25% del tiempo total necesario para la gelificación.

En la zona comprendida entre los 4000 - 2000 cm^{-1} los tres espectros infrarrojos mantienen su forma inicial, formada por una banda ancha centrada a 3350 cm^{-1} . Sin embargo, la relación

84/16 presenta una pérdida de transmitancia en la zona de 3000 cm^{-1} de forma que los grupos C-H aparecen más difusos. En esta zona del espectro infrarrojo están comprendidas las vibraciones debidas a agua, bien sea unida a si misma por puente de hidrógeno o bien sea condensada capilarmente. Por tanto, existe un cierto aumento de estas especies en la muestra lo que implica que los grupos Si-OH están condensando.

Además de este tipo de agua es posible la formación de agua libre, lo que se observa con un pequeño crecimiento de la banda situada a 1630 cm^{-1} en la relación 84/16. La relación 50/50 no muestra todavía la presencia de esta banda aunque si que aparece, y de gran intensidad, en la relación 25/75.

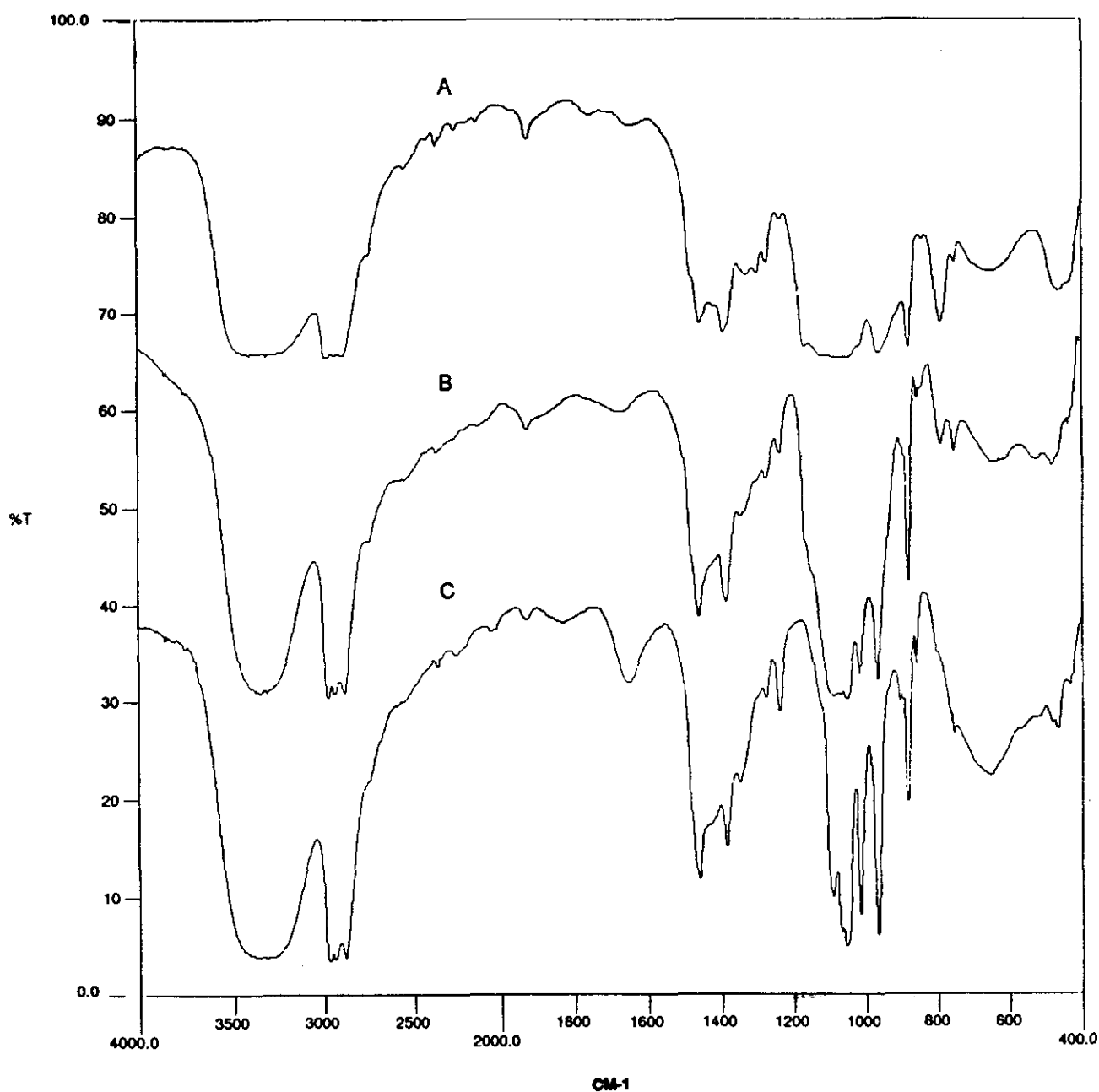


Figura 82.- Espectros infrarrojos correspondientes al 25% de la etapa de gelificación de las relaciones, A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

En la zona comprendida entre los 1200-800 cm^{-1} siguen sin apreciarse grandes cambios, observándose claramente la banda de 1168 cm^{-1} en la relación 50/50. En la relación 25/75, debido a la baja concentración de TEOS inicial, esta zona se asemeja perfectamente al propanol. En la relación 84/16 se observa también muy claramente la banda situada a 970 cm^{-1} correspondiente al balanceo del grupo CH_3 del TEOS.

En la zona comprendida entre los 800-400 cm^{-1} , la relación 84/16 sigue mostrando la intensa banda situada a 790 cm^{-1} , la cual se observa en la relación 50/50 como un pequeño hombro. También, la relación 84/16 presenta las bandas situadas a 630 cm^{-1} , de gran anchura y a 472 cm^{-1} correspondientes a la mezcla de etanol y propanol y al TEOS. La relación 50/50 presenta prácticamente las mismas bandas, sin embargo, disminuye la transmitancia en esta zona como consecuencia de la absorción producida por el hidróxido de zirconio. La relación 25/75 sigue mostrando las bandas características del propanol, si bien se aprecia un ligero hombro, situado sobre los 580 cm^{-1} , que es atribuido también a dicho precipitado.

En la figura 83 (A, B, C) se muestran los espectros infrarrojos cuando el proceso de hidrólisis alcanza el 50% del tiempo total necesario para la gelificación de las muestras.

En la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} , el espectro infrarrojo de la relación 84/16 cambia acusadamente. La intensa banda que se observaba en los anteriores espectros, banda de gran anchura procedente de los alcoholes, se reduce en intensidad lo que implica una cierta evaporación del alcohol; ahora aparece como una ancha banda centrada sobre los 3350 cm^{-1} . La anchura crece como consecuencia de un mayor aumento de las grupos Si-OH así como del agua. Las bandas correspondientes a las tensiones C-H disminuyen en intensidad.

Las relaciones 50/50 y 25/75 siguen presentando el mismo tipo de espectro infrarrojo que el de los anteriores porcentajes del tiempo de gelificación.

La banda situada a 1630 cm^{-1} aumenta su intensidad en la relación 84/16 y sigue sin apreciarse en la relación 50/50. Esta misma banda en la relación 25/75 presenta prácticamente la misma intensidad que en las muestras anteriores. El aumento que tiene lugar para la relación 84/16 puede atribuirse a un incremento del agua libre como producto de la policondensación de los grupos Zr-OH y Si-OH mientras que para la relación 25/75 esta banda se mantiene debido a que dicha agua será la que se encuentre en el interior de las partículas de hidróxido de zirconio preferentemente.

En la zona espectral comprendida entre los 1200-850 cm^{-1} , las relaciones 50/50 y 25/75 no modifican su hábito con respecto a los espectros infrarrojos anteriores. Sin embargo, la **relación 84/16 presenta un cambio muy apreciable, observándose como la banda situada a 1168 cm^{-1} disminuye en intensidad y ahora se muestra como un hombro de gran anchura situado**

aproximadamente a 1160 cm^{-1} ; este hecho es consecuencia de la polimerización de los grupos Si-OH. Asociado con este hombro, se encuentra la banda situada a 1050 cm^{-1} . Estas dos bandas se corresponden con las vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si, componentes LO y TO respectivamente, doblemente degeneradas. La banda situada a 970 cm^{-1} decrece enormemente en intensidad siendo ahora debida principalmente a la vibración Si-O de los grupos Si-OH no puentes.

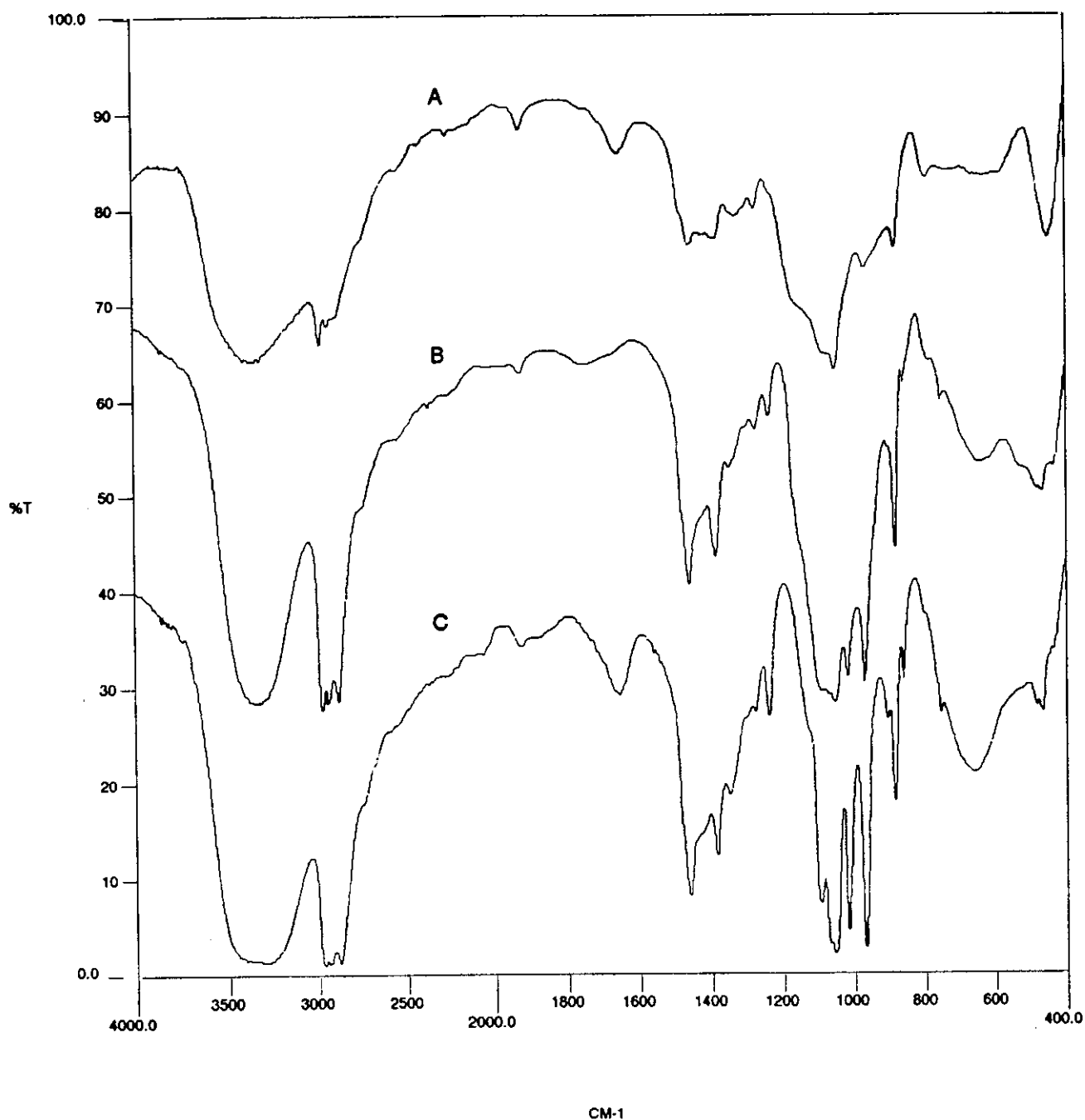


Figura 83.- Espectros infrarrojos correspondientes al 50% de la etapa de gelificación de las relaciones, A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

Por tanto, puede decirse que, una vez transcurrido el 50% del tiempo necesario para la gelificación en la relación 84/16, el proceso que se encuentra favorecido es el de la policondensación de los grupos Si-OH o de la polimerización para formar una red tridimensional.

En la zona espectral comprendida entre los 850 y 400 cm^{-1} , el espectro infrarrojo que más cambia es el de la relación 84/16, mientras que las relaciones 50/50 y 25/75 presentan las características de una mezcla de etanol y propanol o de sólo propanol respectivamente. En la relación 84/16 se observa como la banda situada a 790 cm^{-1} disminuye drásticamente en intensidad no apreciándose ya el hombro situado a 813 cm^{-1} . Por tanto, esta banda será debida ahora a las vibraciones de tensión simétrica del enlace Si-O-Si preferentemente, aunque esto no implica que el TEOS se encuentre ya totalmente hidrolizado. Por debajo de 790 cm^{-1} se contempla una zona de gran anchura debido a la presencia de etanol principalmente. También se observa la banda, centrada ahora a 462 cm^{-1} , que se corresponde con el modo de flexión del ángulo de enlace O-Si-O. Este desplazamiento es consecuencia de un mayor aumento de los enlaces Si-O-Si y de una disminución de las vibraciones de deformación O-C-C del TEOS, ya que éste se está hidrolizando.

En la figura 84 (A, B, C) se muestran los espectros infrarrojos correspondientes al 75% del tiempo total de gelificación para las tres relaciones molares estudiadas.

En la zona comprendida entre los 4000-2000 cm^{-1} , la relación 84/16 presenta un comportamiento análogo al correspondiente al 50% del tiempo total de gelificación apreciándose como disminuyen levemente las tensiones de los grupos OH, lo que implica una evaporación de los alcoholes. La relación 50/50 es prácticamente idéntica a la anterior y la relación 25/75 muestra un ensanchamiento en esta zona, producido por la aparición de grupos Si-OH así como de agua condensada, lo que origina una disminución de la transmitancia en la zona de 3000 cm^{-1} , apreciándose con menor claridad las tensiones C-H. A la vez que aumenta esta zona en anchura, también lo hace la zona comprendida entre los 2600-2000 cm^{-1} , como producto de la tensión OH del bicarbonato formado por la absorción del CO_2 atmosférico. La banda situada a 1630 cm^{-1} aumenta en intensidad para la relación 84/16 y sigue sin aparecer en la relación 50/50. En la muestra correspondiente a la relación 25/75 se mantiene prácticamente igual.

La zona comprendida entre los 1200 y 850 cm^{-1} presenta, para la relación 84/16, un ensanchamiento global generado por un aumento en la polimerización de la sílice. Se observa con gran intensidad la banda correspondiente a la tensión Si-O-Si situada a 1160 cm^{-1} , si bien puede ser la suma de esta componente más la de la sílice situada a 1086 cm^{-1} debido a la forma

tan peculiar que presenta. También la banda situada a 970 cm^{-1} es de pequeña intensidad debido a los grupos Si-OH no puentes.

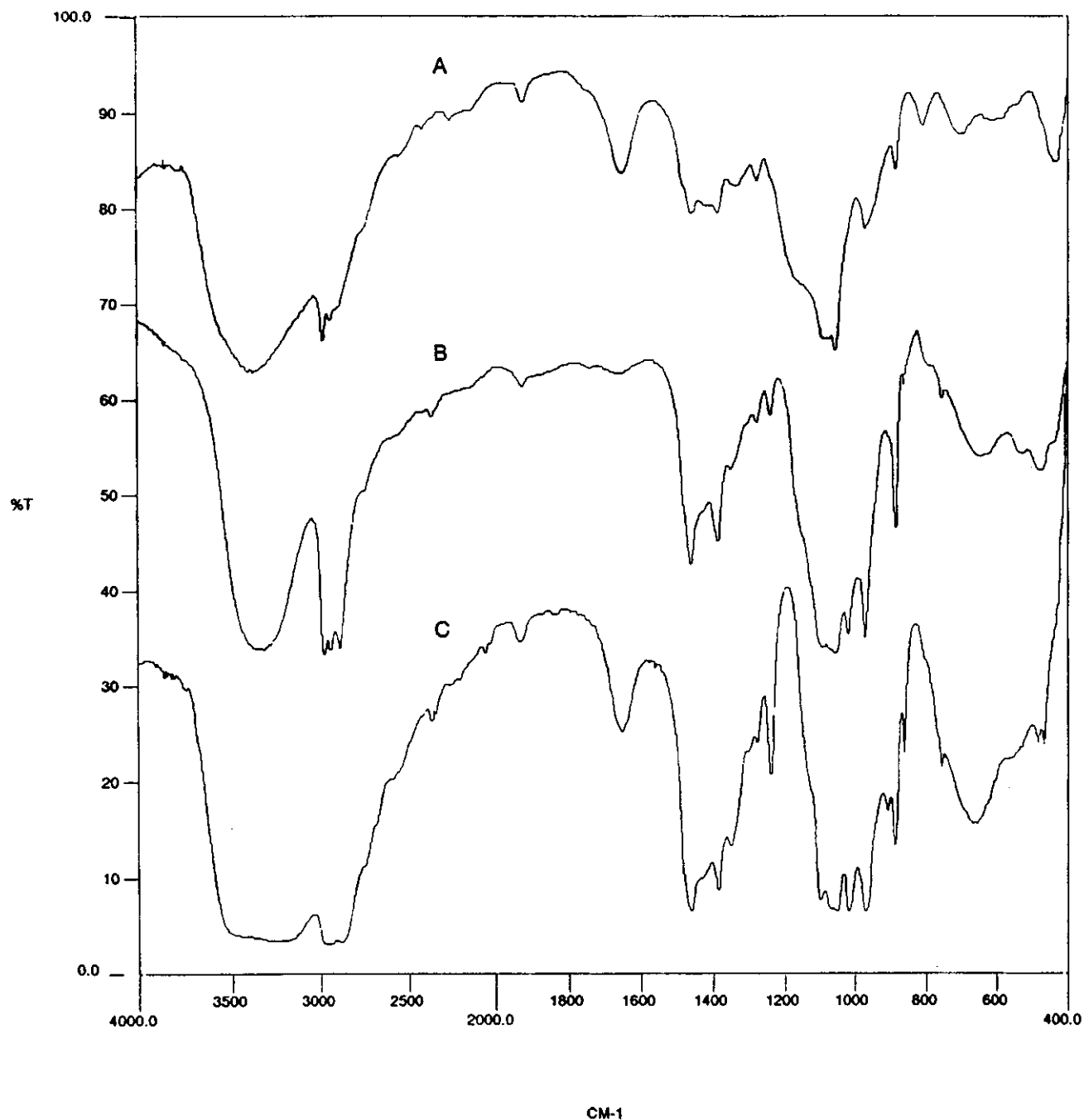


Figura 84.- Espectros infrarrojos correspondientes al 75% de la etapa de gelificación de las relaciones, A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

La relación 50/50 sigue también sin presentar cambios apreciables en esta zona, observándose el pequeño hombro situado aproximadamente a 1170 cm^{-1} correspondiente al TEOS. Por tanto, cuando se alcanza el 75% del tiempo de gelificación no parece que el TEOS se encuentre aún hidrolizado.

Sin embargo, la relación 25/75 presenta un cambio apreciable el cual está asociado a la polimerización de la sílice. Dicho cambio produce un aumento en la anchura total de la banda. Este aumento se corresponde con el de la zona de 3000 cm^{-1} . Por tanto, aunque es pequeña la proporción de sílice, ésta comienza a polimerizar para producir un gel tridimensional.

En la zona comprendida entre los 850 y 400 cm^{-1} la relación 84/16 ya no muestra la banda situada a 793 cm^{-1} , aunque si aparece débilmente como un hombro asociado a la ancha banda centrada sobre los 700 cm^{-1} . También aparece la banda situada a 462 cm^{-1} . La relación 50/50 presenta las bandas características de la mezcla etanol y propanol existiendo un ligero descenso en la transmitancia producido por la presencia del hidróxido de zirconio. Este mismo comportamiento tiene lugar para la relación 25/75 donde el espectro infrarrojo sigue correspondiéndose con el del propanol principalmente. Sin embargo, se observa la aparición de un pequeño hombro situado alrededor de 600 cm^{-1} , el cual corresponde a las vibraciones Zr-O.

En la figura 85 (A, B, C) se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a la gelificación total de las muestras.

En la zona comprendida entre los 4000 - 2000 cm^{-1} , la relación 84/16 presenta todas las características del gel de sílice, donde la banda se ha ensanchado en gran medida y ha crecido en intensidad. Este hecho da lugar a que las tensiones C-H se encuentren prácticamente enmascaradas. Al igual sucede con la relación 25/75 donde la anchura todavía es mayor y estos grupos no se observan, ya que están formando parte de la banda de agua. A su vez, ha aumentado en anchura la zona de la vibración OH del bicarbonato. Sin embargo, la relación 50/50 sigue sin mostrar un gran crecimiento en anchura (aunque si pequeño). Por tanto, aunque se haya producido un gran incremento en la viscosidad de la muestra no ha tenido lugar la hidrólisis total del TEOS y, en consecuencia, sólo se ha polimerizado lo suficiente como para producir una cierta gelificación.

La banda situada a 1630 cm^{-1} adquiere gran intensidad en las relaciones 84/16 y 25/75 lo que implica la presencia de gran cantidad de agua libre, debida a la condensación de los grupos Si-OH preferentemente. Sin embargo, en la relación 50/50 este tipo de agua sigue sin aparecer. Por tanto, aunque la solución haya gelificado todo el agua generada por los grupos Si-OH policondensados se utiliza en hidrolizar el TEOS restante, de ahí la gran intensidad que presentan las bandas situadas por debajo de 3000 cm^{-1} .

En la zona comprendida entre los 1200 y 850 cm^{-1} , tanto la relación 84/16 como la 25/75 presentan todas las características de la polimerización del gel de sílice, formando prácticamente una banda muy ancha entre los 1200 y 1000 cm^{-1} . En la relación 84/16 se observa muy claramente la banda situada a 970 cm^{-1} indicando la presencia de Si-OH no puentes, pero esta

banda no aparece tan nítida en la relación 25/75 debido a la baja proporción de TEOS y, también, a la alta absorción que origina el hidróxido de zirconio hasta los 400 cm^{-1} . La relación 50/50 muestra un ligero incremento en la anchura media de la zona indicando cierta polimerización de la sílice (suficiente para aumentar la viscosidad y prácticamente gelificar). También en esta zona se encuentran las vibraciones de los alcoholes y de ahí su alta intensidad.

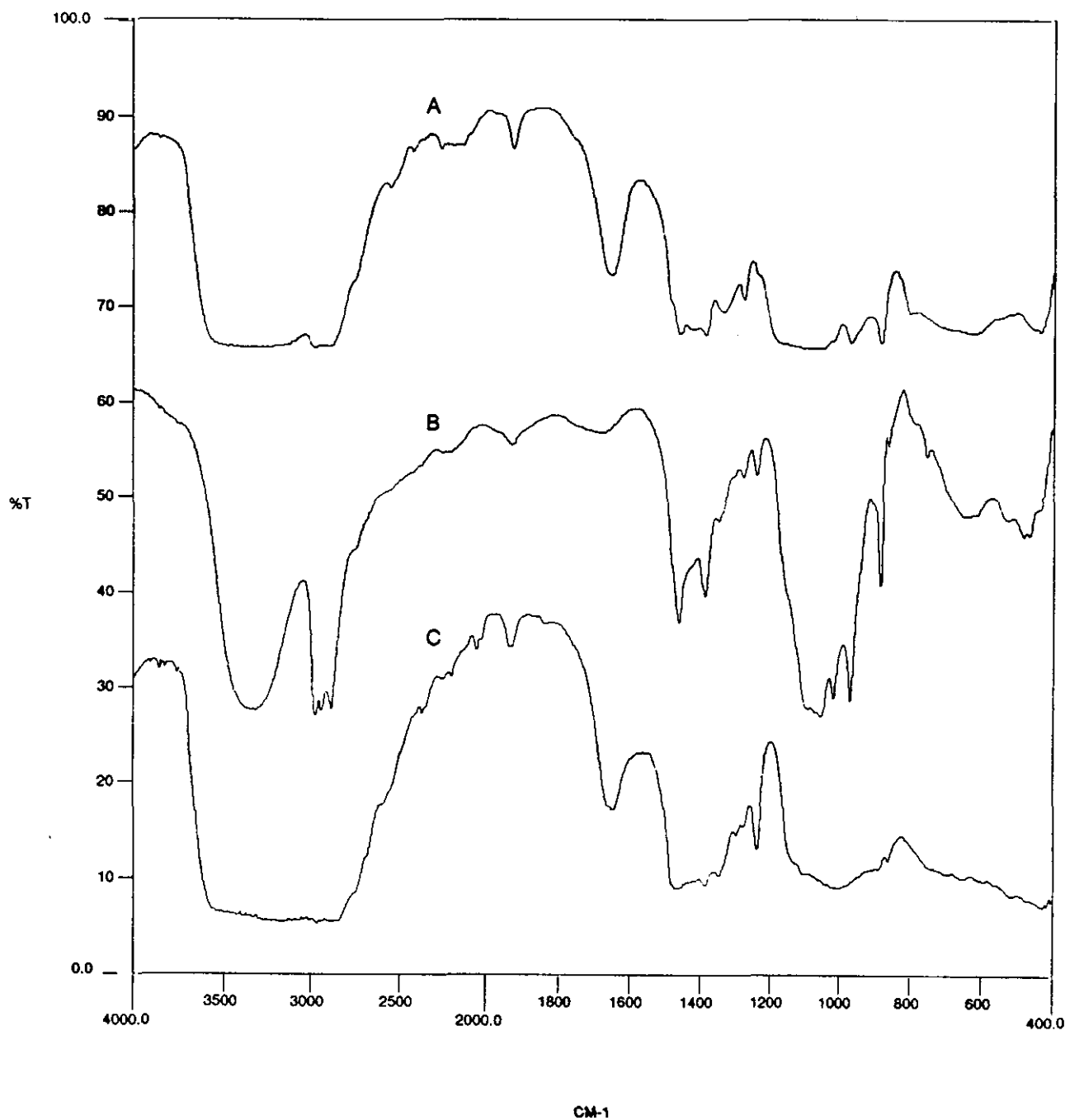


Figura 85.- Espectros infrarrojos correspondientes al 100% de la etapa de gelificación de las relaciones, A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

En la zona comprendida entre los 850 y 400 cm^{-1} , la relación 84/16 muestra una banda muy ancha correspondiente al etanol y la banda de la flexión O-Si-O, a 462 cm^{-1} , es bastante intensa. La relación 50/50 sigue mostrando las características de la suma de los espectros del etanol y propanol, mientras que la relación 25/75 presenta la forma del espectro infrarrojo de la hidrólisis del TPOZ formado por una banda muy ancha en la cual no se observan picos nítidos.

Para finalizar con el estudio de la etapa de gelificación, se ha observado como las muestras de relaciones molares 84/16 y 25/75 presentan unos cambios espectrales importantes que implican la formación de una red tridimensional, por la polimerización o policondensación de los grupos Si-OH, mostrándose estos cambios principalmente en la zona espectral de 3400 y 1200-1000 cm^{-1} . La relación 50/50, aunque gelifica, no muestra estos cambios. Todo parece indicar que queda todavía TEOS sin hidrolizar. Esto se corrobora por la alta intensidad que muestran las bandas situadas por debajo de los 3000 cm^{-1} aunque éstas también pertenezcan a los alcoholes.

A pesar de la diferencia en la concentración de TEOS en las relaciones molares 50/50 y 25/75, el proceso de gelificación es diferente. Para la relación 50/50, al haber la misma proporción de TEOS y TPOZ en el medio, al adicionar la solución hidrolizante la precipitación del TPOZ hace que el TEOS quede retenido entre las partículas sin posibilidad de hidrólisis y polimerización mientras que, en la relación 25/75, la alta concentración de TPOZ hace que se forme principalmente el precipitado de hidróxido de zirconio quedando libremente el TEOS, el cual se hidroliza una vez precipitado prácticamente la totalidad del TPOZ. Este TEOS que queda es el que produce la policondensación y en consecuencia la gelificación. En la relación 50/50 la pequeña proporción que queda libre es la suficiente como para producir dicha gelificación. La hidrólisis y policondensación del TEOS en esta relación se manifestará durante el proceso siguiente, es decir, durante el secado.

IV.2.4.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE GELIFICACIÓN DE UN SOL DE TEOS.

INTRODUCCIÓN.

En el apartado anterior se ha comentado la evolución de los espectros infrarrojos de forma cualitativa observando los cambios que se producían durante el proceso de hidrólisis y policondensación. Sin embargo, mediante la deconvolución espectral se intentará explicar qué cambios experimenta cada una de las bandas que forman la totalidad del espectro. De igual forma que se realizó en el período de adición, el espectro infrarrojo se dividirá en tres zonas de análisis, las comprendidas entre los intervalos de frecuencias de $4000-2000\text{ cm}^{-1}$, $1250-860\text{ cm}^{-1}$ y $860-400\text{ cm}^{-1}$, zonas donde se producen una serie de vibraciones características.

ZONA: $4000-2000\text{ cm}^{-1}$.

En esta zona de análisis se encuentran comprendidas todas las vibraciones que están relacionadas con los grupos OH o bien con el agua. En la figura 86 se muestran las tendencias presentadas por las bandas situadas a 3700 , 3640 , 3545 y 3455 cm^{-1} .

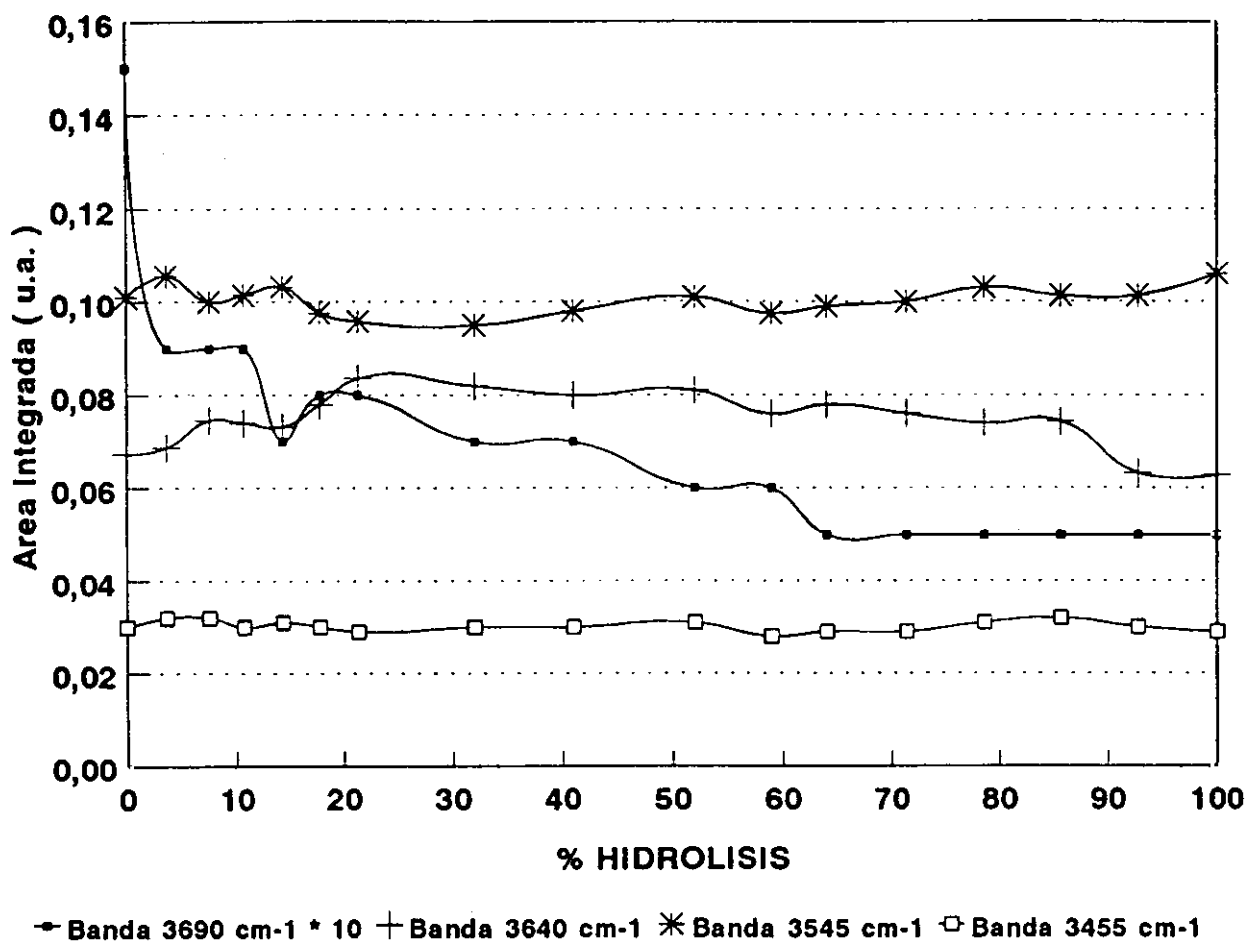


Figura 86.- Evolución de las bandas situadas a 3700 , 3640 , 3545 y 3455 cm^{-1} durante la etapa de gelificación de un sol de TEOS.

La banda correspondiente a los grupos Si-OH libres, 3700 cm^{-1} , tiende a disminuir hasta aproximadamente el 80% del tiempo total de gelificación siendo más acusado desde el comienzo hasta el 30% del tiempo total. Este descenso es debido a la unión por parte de estos grupos, bien con otros grupos Si-OH por puente de hidrógeno, bien con moléculas de agua o bien condensándose entre ellos formando una estructura Si-O-Si con la consiguiente pérdida de una molécula de agua.

Desde el 80% hasta la gelificación total, el área de la banda no cambia, por tanto no se produce la eliminación de más grupos. Se observó como en este intervalo de tiempo, el líquido al cual se había adicionado la solución hidrolizante aumentaba constantemente su viscosidad, es decir, gelificaba, manifestándose así el proceso de policondensación que puede expresarse según la reacción.



Por tanto se produce la reacción de dos grupos Si-OH eliminándose una molécula de agua de forma que se generan polímeros tridimensionales que van consolidando la estructura hasta la formación total de un gel.

Como puede apreciarse, la banda no se anula, lo cual implica la existencia de estos grupos en estado gel seco sólido.

La tendencia de la banda correspondiente a la unión de dos grupos Si-OH por puente de hidrógeno situada a 3640 cm^{-1} , presenta un comportamiento en los primeros momentos, totalmente opuesta al de la banda anterior. Por tanto, es posible decir que una consecuencia de la eliminación de los grupos Si-OH libres es por su unión mediante puente de hidrógeno. Esta banda se hace máxima aproximadamente en el mismo intervalo de tiempo en el cual la disminución de los grupos Si-OH es también máxima. A partir del 30% del tiempo total la tendencia de la banda es a disminuir levemente hasta que el proceso de policondensación se hace predominante, es decir, en los instantes finales de la reacción.

La banda situada a 3545 cm^{-1} presenta una tendencia prácticamente estable en todo el tiempo transcurrido desde el final de la adición hasta la gelificación completa. Por tanto, los grupos Si-OH no tienden a unirse por puente de hidrógeno con moléculas de agua sino, como se ha visto por la evolución de las bandas anteriores, es posible decir que estos grupos no son estables de forma aislada y que tienden preferentemente a unirse por puente de hidrógeno con ellos mismos. De esta forma es más fácil el proceso de policondensación, puesto que si fuese preferente esta unión se debería romper primeramente el puente de hidrógeno con el agua, más

tarde, se unirán por puente de hidrógeno entre ellos y, finalmente, se producirá la condensación de dos grupos para la formación de la estructura tridimensional.

Por tanto, es posible afirmar, según lo visto hasta ahora, que la policondensación se realiza a partir de grupos Si-OH unidos mediante puente de hidrógeno.

La banda situada a 3455 cm^{-1} , atribuida a agua adsorbida superficialmente, disminuye ligeramente en los primeros momentos de la hidrólisis como consecuencia de la unión a grupos Si-OH por puente de hidrógeno. Sin embargo, cuando se acerca el momento de la gelificación la tendencia de la banda es a aumentar apreciablemente, debido al proceso de policondensación en el cual se genera agua que puede quedar adsorbida sobre la superficie de la estructura gelificada.

En la figura 87 se muestran las tendencias presentadas por las bandas situadas a 3330 , 3220 y 3115 cm^{-1} .

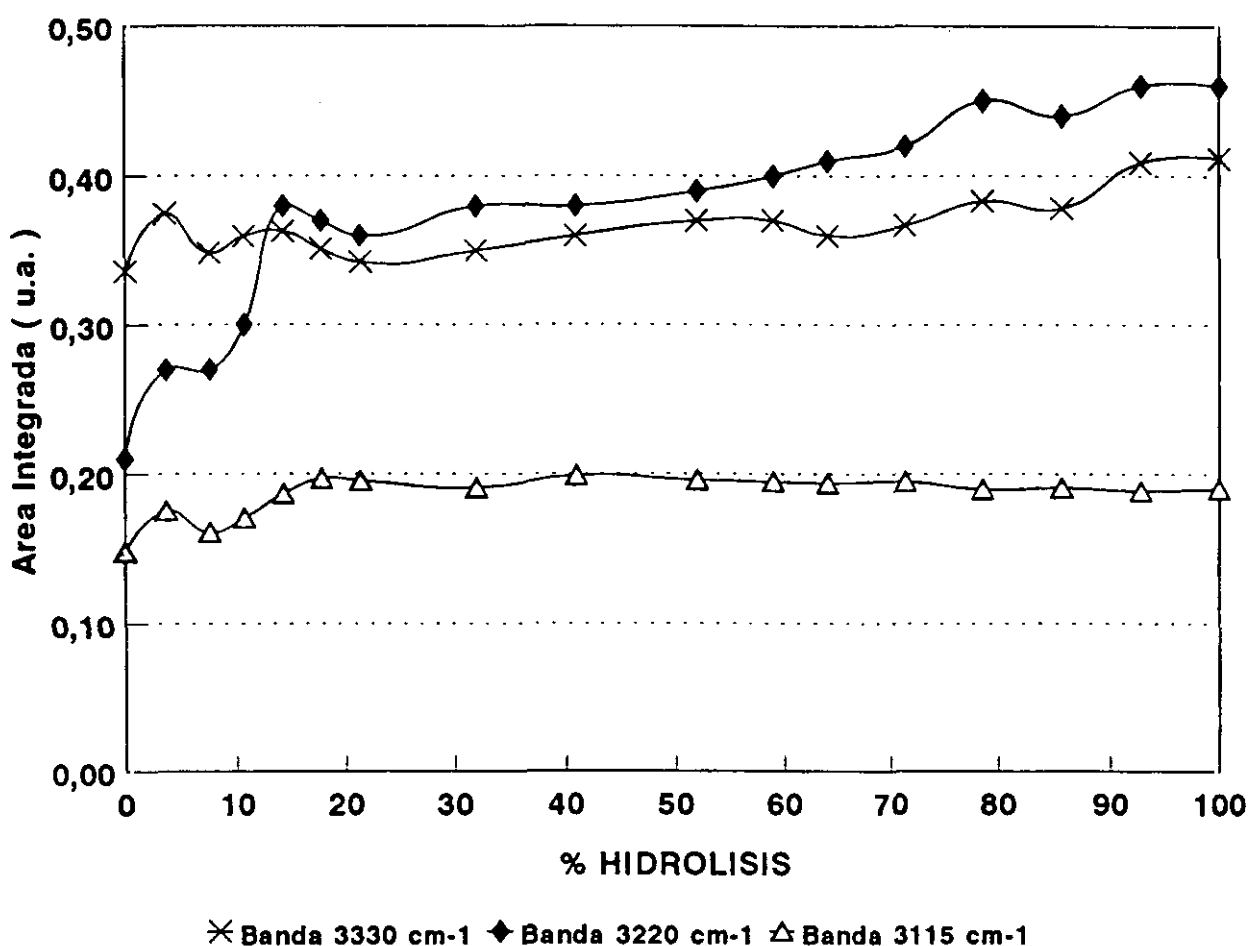


Figura 87.- Evolución de las bandas situadas a 3330 , 3220 , y 3115 cm^{-1} durante la etapa de gelificación de un sol de TEOS.

La banda correspondiente a los alcoholes, 3330 cm^{-1} , tiende a mantenerse prácticamente constante hasta el 60% del tiempo total necesario para la gelificación y, a partir de este

momento hasta el final, sufre un ligero incremento que puede atribuirse a la hidrólisis total del TEOS. Puede ocurrir, tal y como se comentó en el proceso de adición, que la concentración de este compuesto sea tan elevada que se encuentre fuera de la zona de linealidad de la ley de Lambert-Beer. Entonces, en este caso, es mejor el estudio de la evolución del alcohol mediante las bandas situadas en la zona de 1000 cm^{-1} .

La banda correspondiente a la unión mediante puente de hidrógeno entre moléculas de agua, 3220 cm^{-1} , debido a la alta relación molar agua/TEOS, existe un gran exceso de la misma que no se utiliza para hidrolizar sino que tiende a unirse. La evolución de la banda es bastante clara, apreciándose un gran incremento hasta aproximadamente el 30% para luego continuar aumentando más lentamente. Sin embargo, este aumento se hace un poco más acusado en los momentos previos a la gelificación lo que es consecuencia de la eliminación de estas moléculas en el proceso de policondensación.

La evolución de la banda situada a 3115 cm^{-1} , al igual que sucedía con la banda anterior, posee un incremento inicial atribuido al gran exceso de agua en el medio. Este agua se encuentra dentro de la estructura formada por grupos Si-OH y, cuando se produce la gelificación, esta estructura se cierra parcialmente eliminando el agua que existe en su interior así como la generada durante el proceso. A causa de este hecho se produce una cierta disminución en la intensidad de la banda al finalizar el proceso.

En la figura 88 se muestran las evoluciones presentadas por las bandas correspondientes a las tensiones C-H.

En todos los casos presentan una disminución progresiva del área lo que es debido a la evaporación que tiene lugar en la solución. La concentración de estas bandas adquieren su máxima intensidad al finalizar el proceso de adición como consecuencia de la introducción en el medio de alcohol. A partir de este momento, la evaporación de alcohol, ya que el TEOS a temperatura ambiente prácticamente no se evapora, produce una disminución de la intensidad de las bandas.

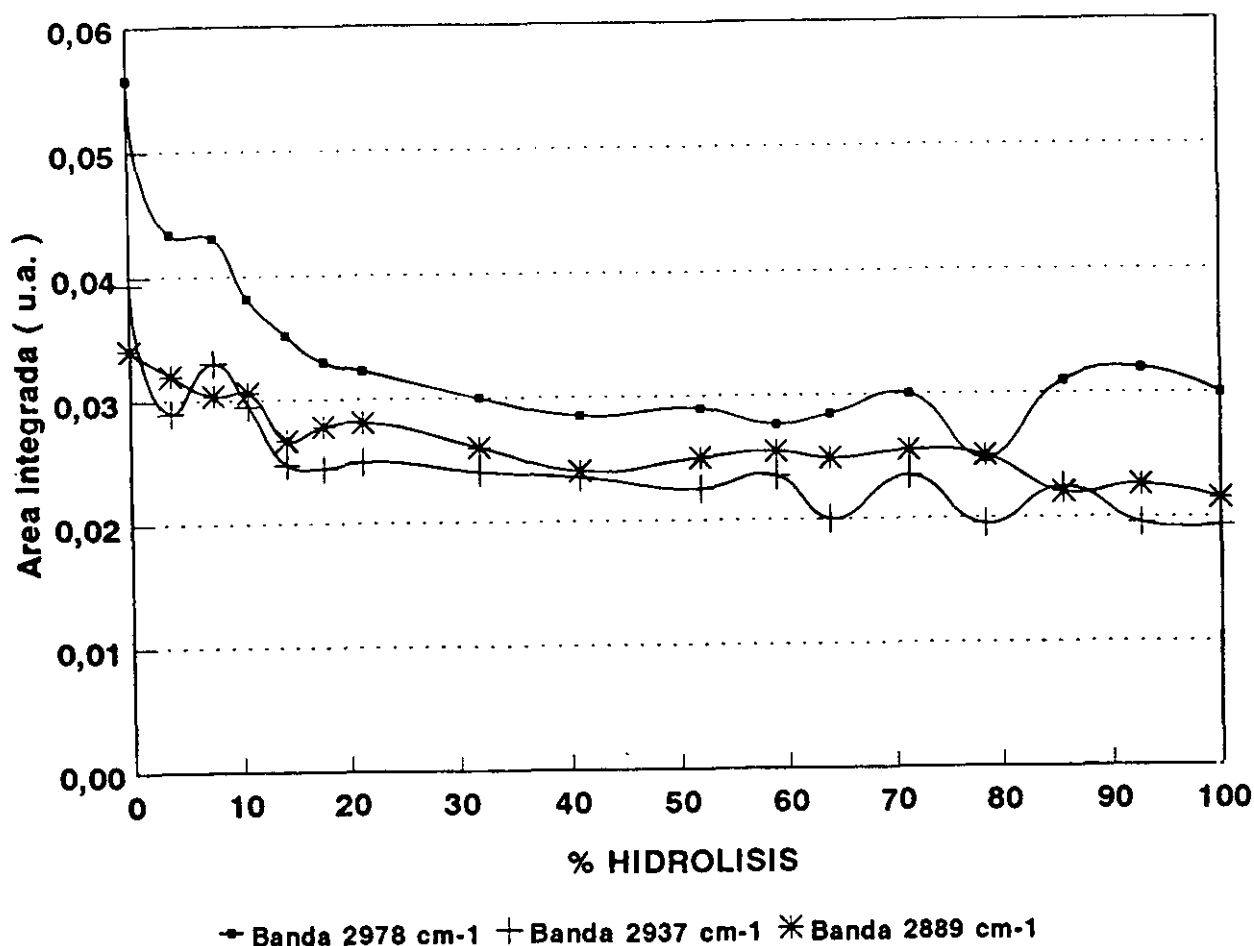


Figura 88.- Evolución de las bandas situadas a 2978, 2937, y 2889 cm^{-1} durante la etapa de gelificación de un sol de TEOS.

ZONA DE ANÁLISIS: 1250-860 cm^{-1} .

En la zona comprendida entre los intervalos de frecuencia de 1250-860 cm^{-1} es, probablemente, la zona del espectro infrarrojo donde más cambios se producen y, a su vez, es donde se obtiene una mayor información sobre el proceso de hidrólisis. Como se comentó en los espectros infrarrojos, esta zona espectral modifica su forma producida por la policondensación de los grupos Si-OH dando lugar a una estructura tridimensional formada por enlaces Si-O-Si. A su vez, el TEOS posee varias vibraciones, las cuales van desapareciendo a medida que avanza el proceso de hidrólisis hasta la gelificación final.

En la figura 89 se muestran las tendencias correspondientes a las bandas situadas a 1171, 1147 y 1086 cm^{-1} .

La banda de vibración de balanceo del grupo CH_3 del TEOS, 1171 cm^{-1} , decrece rápidamente en intensidad desde el comienzo del proceso de hidrólisis hasta el 70% del tiempo requerido para la gelificación. En este momento la banda se anula, lo que en principio indica

que todo el TEOS se encuentra hidrolizado.

La evolución de la banda situada a 1147 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión asimétrica LO del enlace Si-O-Si, no existe en el TEOS y se va creando a medida que policondensan los grupos Si-OH de forma que, como puede observarse, dicha evolución al inicio del proceso de hidrólisis es constante y, por lo tanto, no existen todavía suficientes grupos Si-OH en el medio para que se produzca la condensación entre ellos. A partir del 30% esta banda sufre un incremento considerable el cual está asociado a la policondensación de dichos grupos Si-OH para la formación de enlaces Si-O-Si. A partir del 70%, la banda tiende a permanecer constante, debido a que ya se ha hidrolizado todo el TEOS, lo que concuerda con la anulación de la banda situada a 1173 cm^{-1} , y la concentración de especies Si-OH en el medio es muy pequeña como para que interaccionen entre ellas.

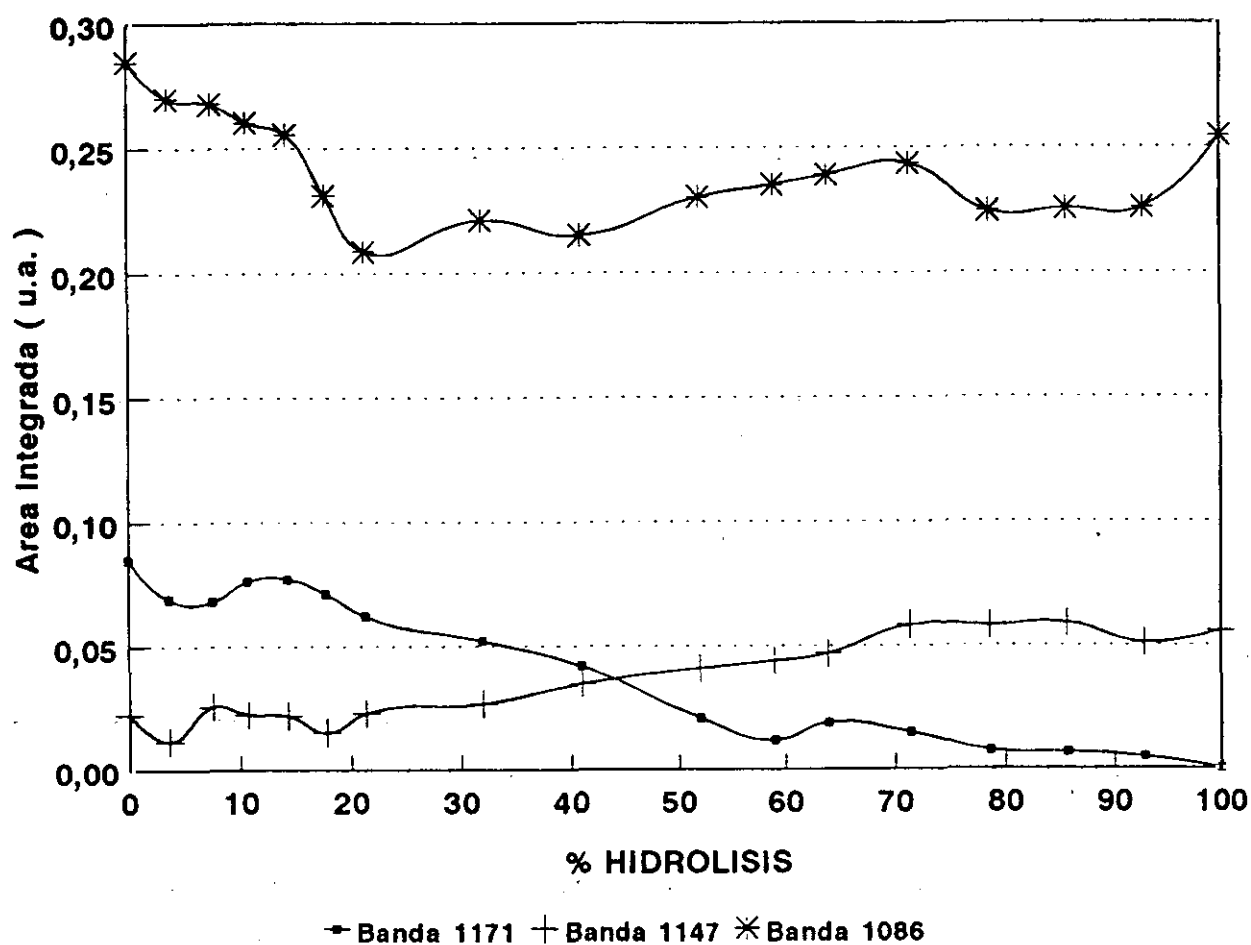


Figura 89.- Evolución de las bandas situadas a 1171, 1147, y 1086 cm^{-1} durante la etapa de gelificación de un sol de TEOS.

La banda situada a 1086 cm^{-1} es debida a varias vibraciones. La primera de ellas es la correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica del enlace O-C del TEOS, la segunda es la misma vibración pero para el etanol y la tercera, y más importante, es la vibración de

tensión asimétrica, componente TO, del enlace Si-O-Si. Como consecuencia de estas tres asignaciones, la banda total será la suma de las tres contribuciones. Así, se observa como la banda inicialmente disminuye de forma rápida debido a la ruptura del enlace O-C del TEOS. Sin embargo, no se anula como sería de esperar sino que comienza a ascender como consecuencia de la contribución de la formación de los enlaces Si-O-Si por la policondensación de los grupos Si-OH. Además, existe la contribución debida al etanol que se comentará posteriormente ya que este compuesto tiene una banda situada a 1044 cm^{-1} , que se encuentra menos solapada.

Asociado con las bandas situadas a 1147 y 1086 cm^{-1} se encuentra el cambio en sus anchuras medias, cambios que se muestran en la figura 90.

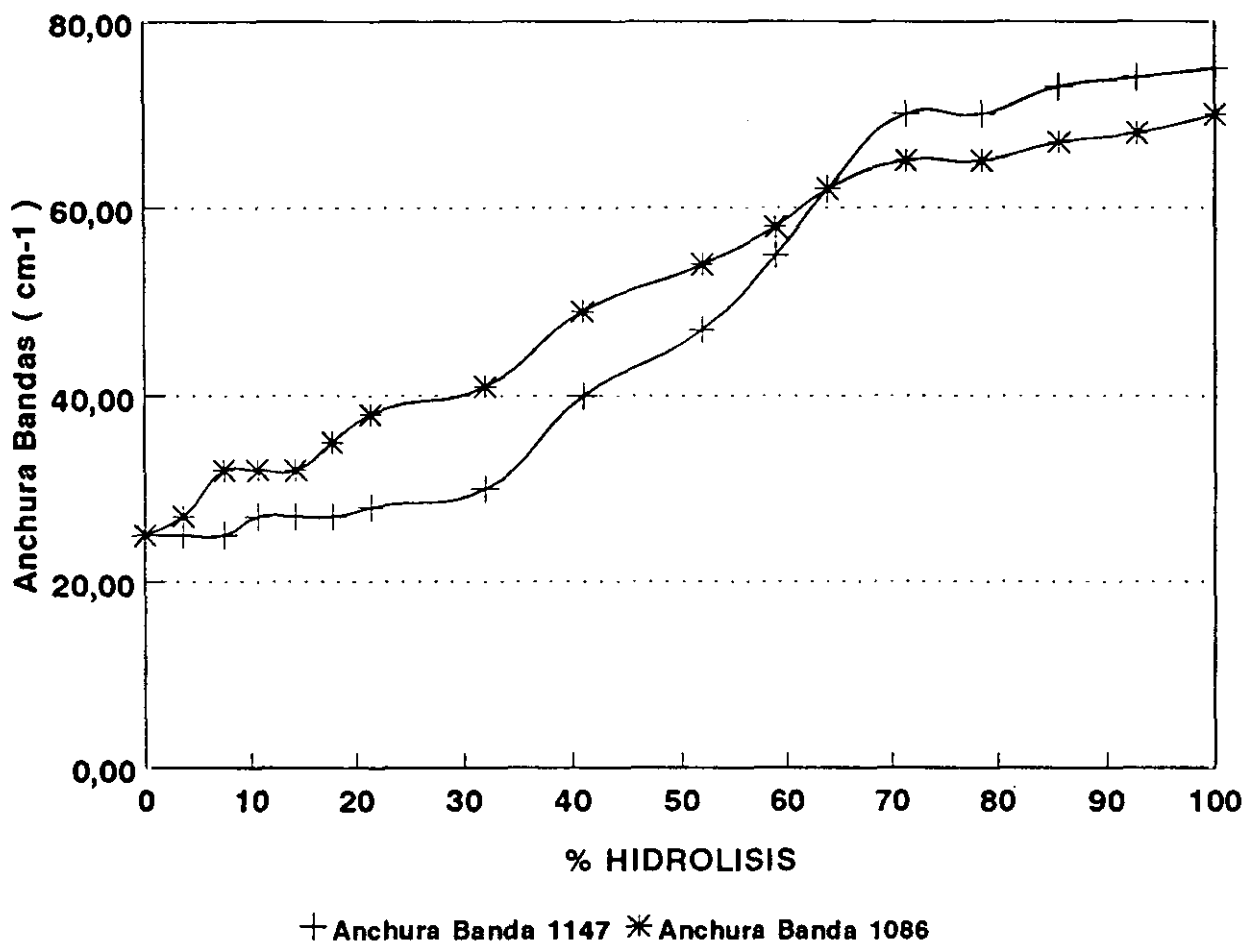


Figura 90.- Evolución de la anchura media de las bandas situadas a 1147, y 1086 cm^{-1} durante la etapa de gelificación de un sol de TEOS.

Como puede comprobarse, la tendencia que sufre la anchura de la banda situada a 1147 cm^{-1} en relación a su intensidad relativa, es muy similar aumentando 50 cm^{-1} entre el 30% y el 70% del tiempo de hidrólisis. Este aumento está asociado en la polimerización de la sílice para formar la red tridimensional de enlaces Si-O-Si. La anchura media de la banda situada a 1088

cm^{-1} , al igual que sucedía con la banda de 1147 cm^{-1} , aumenta de forma considerable, como producto de la policondensación de los grupos Si-OH para formar los enlaces Si-O-Si .

En la figura 91 se muestran las evoluciones de las bandas situadas a 1044 , 960 y 925 cm^{-1}

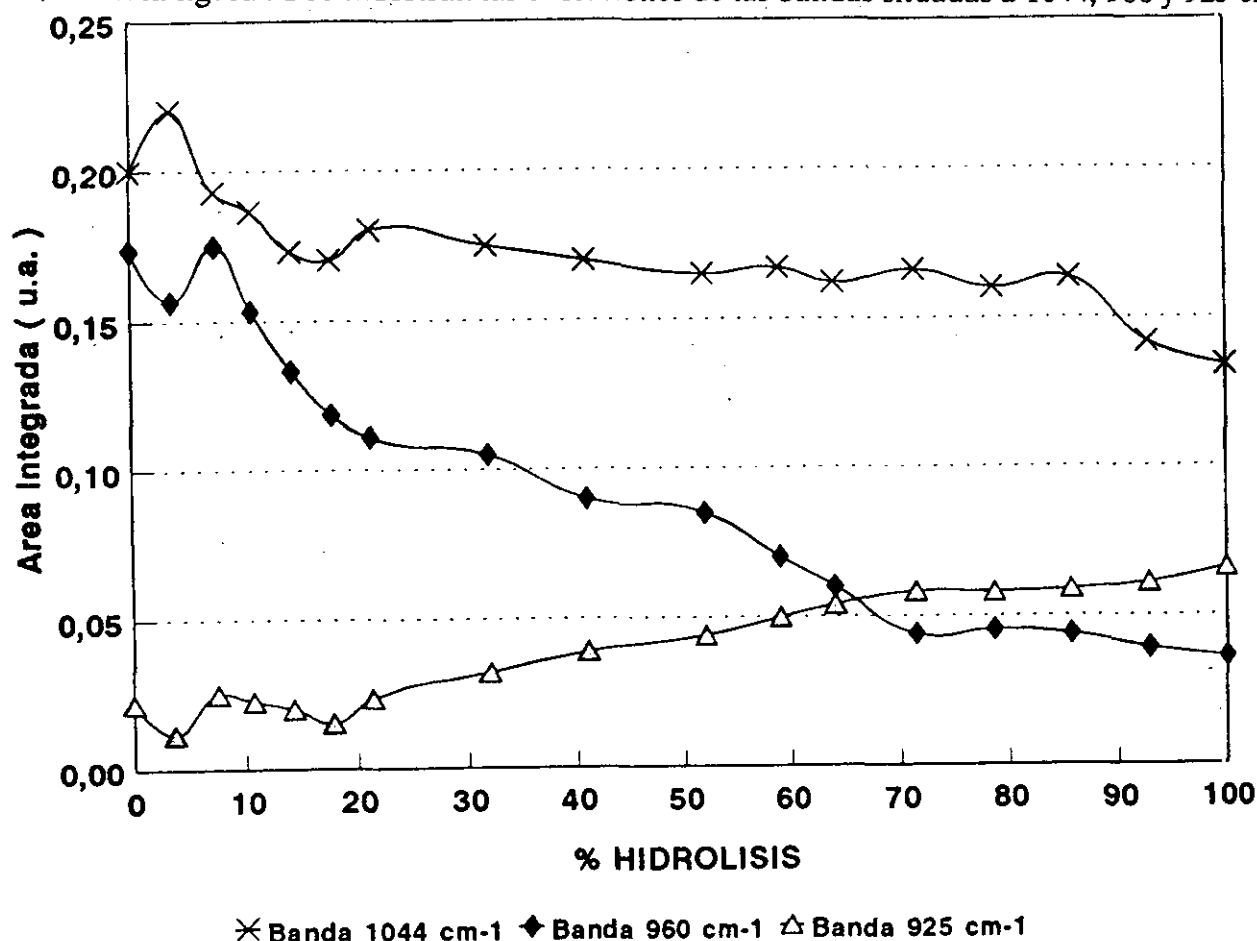


Figura 91.- Evolución de las bandas situadas a 1044 , 960 , y 925 cm^{-1} durante la etapa de gelificación de un sol de TEOS.

La banda situada a 1044 cm^{-1} , la cual es debida a la tensión simétrica del enlace del etanol únicamente presenta una tendencia a disminuir constantemente desde el comienzo del proceso indicando que se está evaporando alcohol del medio. Cuando se hidroliza el TEOS, el producto de dicha hidrólisis es etanol, con lo que cabría esperar que esta banda aumentase en intensidad, pero sucede lo contrario, lo que es atribuido a que la concentración que existe en el medio es tan alta que al realizar el espectro, la evaporación de etanol es muy rápida.

En la figura 91 también se muestra la evolución presentada por la banda situada a 960 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de balanceo del grupo CH_3 del TEOS, es decir es la misma asignación que la banda situada a 1171 cm^{-1} . Sin embargo, a esta misma frecuencia se encuentra la vibración de tensión $\text{Si} \rightarrow \text{O}$ de los grupos Si-OH no puentes con lo cual la banda total será la suma de ambas contribuciones. La tendencia que presenta esta banda es similar a la situada a 1171 cm^{-1} , mostrando un decrecimiento muy acusado durante el período inicial de este

proceso. Sin embargo, como era de esperar, la banda no se anula sino que disminuye lentamente manteniendo una cierta intensidad al final del proceso. El pequeño valor que presenta la banda es consecuencia de la contribución ejercida por los grupos Si-OH, mientras que la lenta disminución es consecuencia de la pérdida de grupos Si-OH por la polimerización.

La tendencia de la banda situada a 925 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de tensión de los grupos silanoles geminales, $=\text{Si}(\text{OH})_2$, y que solo se encuentra presente cuando se utiliza una alta relación molar agua/TEOS. Esta banda tiende a crecer rápidamente hasta aproximadamente el 20% del tiempo total necesario para la hidrólisis, manteniéndose constante hasta el 50%, para posteriormente disminuir rápidamente hasta la gelificación. El aumento inicial es debido a que la alta concentración de agua existente en el medio hidroliza más de un enlace formándose por tanto dichos grupos silanoles. La disminución posterior se atribuye a la policondensación de los mismos. Sin embargo, es importante observar que al final mantiene una cierta intensidad en el momento de la gelificación.

ZONA DE ANÁLISIS: $860\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

En esta zona del espectro infrarrojo tienen lugar las vibraciones de tres tipos de enlaces en el TEOS situadas a 815 , 792 y 474 cm^{-1} asignadas al balanceo del grupos CH_2 del TEOS, tensión asimétrica SiO_4 y deformación O-C-C respectivamente. Por otra parte, el etanol presenta principalmente dos bandas bastante intensas situadas a 698 y 528 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones de deformación de los grupos OH.

En la figura 92 se muestran las evoluciones de las bandas pertenecientes al TEOS.

La banda situada a 815 cm^{-1} disminuye rápidamente su área de modo que se anula aproximadamente sobre el 60-70% del tiempo necesario para la gelificación. Por tanto, este es el tiempo al cual se produce la hidrólisis total del TEOS.

La banda situada a 792 cm^{-1} tiene una tendencia totalmente similar a la banda anterior disminuyendo rápidamente al comienzo del proceso de hidrólisis. Sin embargo, en este caso la banda no se anula sino que mantiene una cierta intensidad sobre todo al final del proceso. Esta pequeña intensidad es consecuencia de que esta vibración también es originada por la tensión simétrica Si-O-Si, o bien por la formación de una estructura base SiO_4 . Por tanto, cuando se produce la polimerización de los grupos Si-OH y finalmente la gelificación, se genera una estructura tridimensional de tetraedros de sílice. Otro aspecto importante de esta banda es su **anchura media que posee una tendencia creciente, similar a la de las bandas de la zona de 1100 cm^{-1}** , lo que implica que a medida que se produce la policondensación de los grupos Si-OH la banda se ensancha paulatinamente.

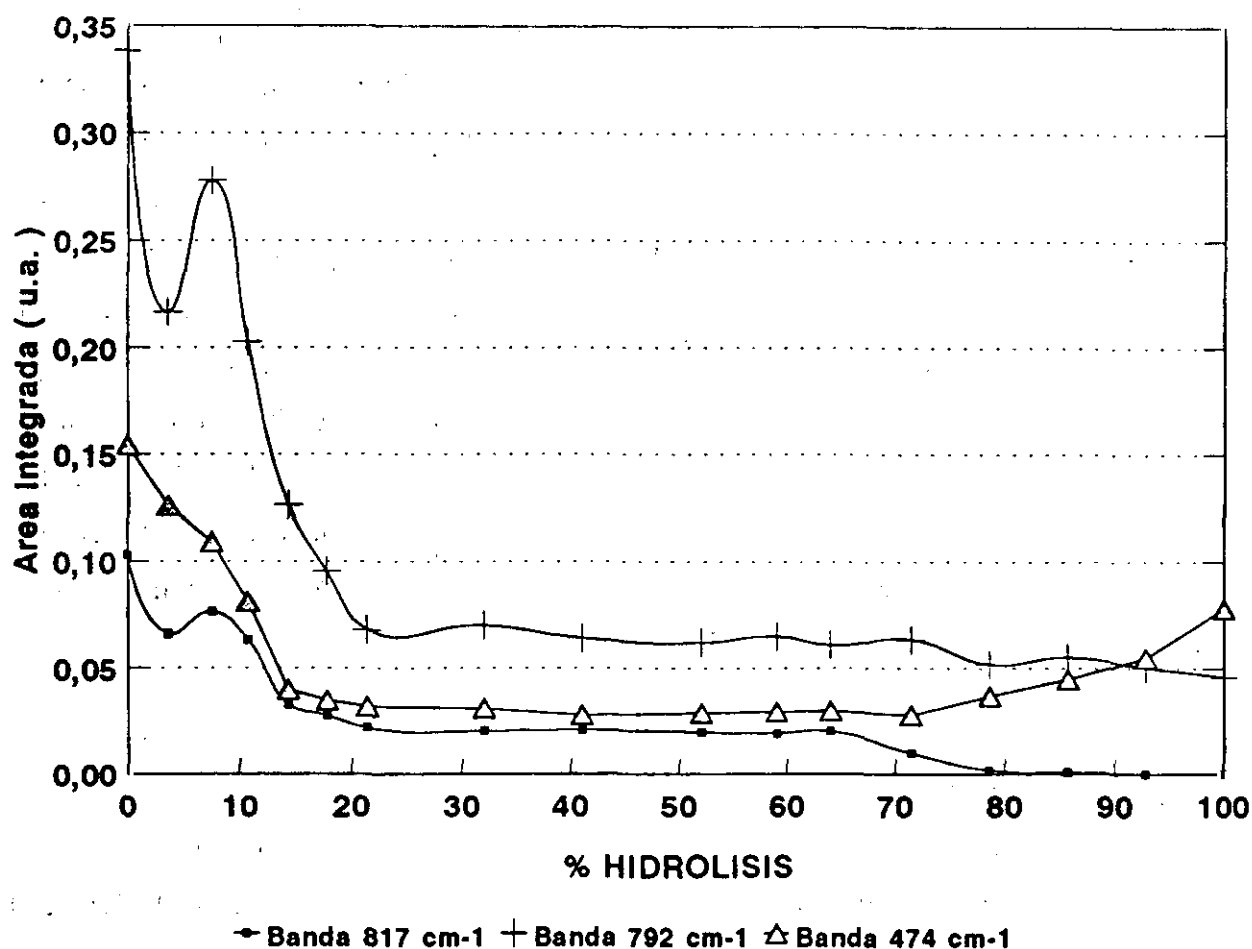


Figura 92.- Evolución de las bandas situadas a 815, 792, y 474 cm^{-1} durante la etapa de gelificación de un sol de TEOS.

La banda situada a 474 cm^{-1} es la correspondiente a la deformación O-C-C del TEOS. Además esta banda al igual que sucedía a la de 792 cm^{-1} , también esta asignada a la vibración de flexión del enlace O-Si-O en la sílice. Debido a ambas asignaciones, la tendencia de la banda inicialmente es a decrecer rápidamente como producto de la hidrólisis del TEOS, y a medida que se produce la policondensación de los grupos Si-OH se genera un mayor número de enlaces Si-O-Si que dan lugar a la vibración de dicho enlace. Como puede observarse, al finalizar el proceso la banda tiende a crecer rápidamente debido a la policondensación que se produce a medida que se evapora el etanol del medio, existiendo por tanto, una mayor concentración de grupos Si-OH en el seno de la disolución que por policondensación dan enlaces Si-O-Si.

En la figura 93 se muestran los desarrollos presentados por las bandas correspondientes al etanol. La banda situada a 586 cm^{-1} presenta una tendencia inicial que es totalmente opuesta a la experimentada por las bandas situadas a 815 y 792 cm^{-1} , es decir, se incrementa rápidamente. Este incremento es consecuencia de la generación de etanol, producto de la

ruptura de los enlaces O-C del TEOS. Posteriormente se observa como la banda permanece prácticamente constante, no se genera más alcohol, y finalmente la banda decrece drásticamente debido a la evaporación que sufre el etanol debido a la alta concentración existente en el medio.

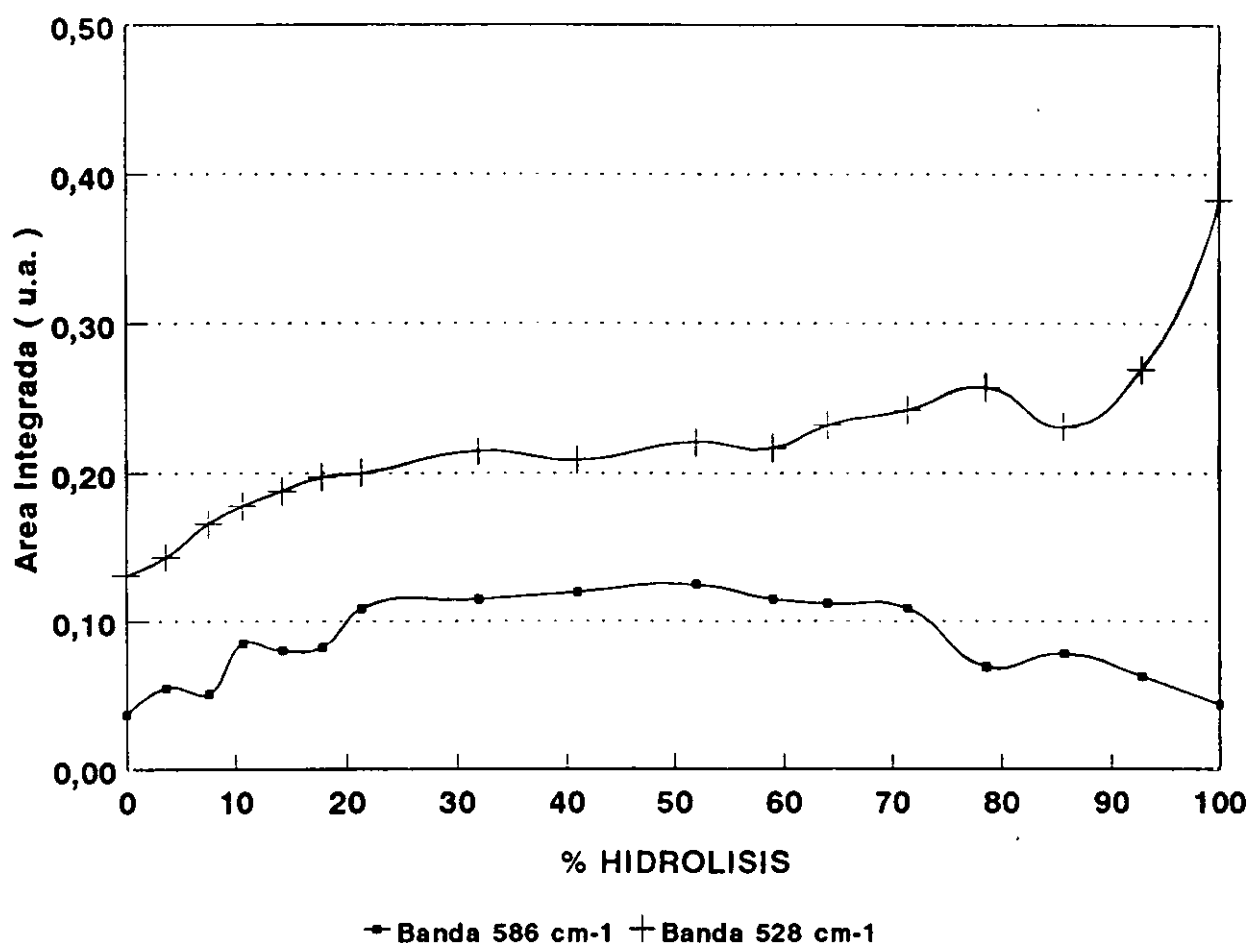


Figura 93.- Evolución de las bandas situadas a 586 y 528 cm^{-1} durante la etapa de gelificación de un sol de TEOS.

La banda situada a 528 cm^{-1} , también correspondiente en principio al etanol, presenta una tendencia inicial idéntica a la banda anterior, aumentando debido a la generación de alcohol a partir del TEOS. Posteriormente, aparece un ligero decrecimiento producto de la evaporación. Sin embargo, al final del proceso en vez de seguir disminuyendo, debido a la evaporación, sufre un incremento bastante acusado. Es de tener en cuenta que la sílice vítrea posee una banda situada entre los 500-550 cm^{-1} que es atribuida a defectos en la estructura, producida por la unión de tetraedros de sílice tetracoordinados. Por tanto, este incremento es consecuencia de la formación de dichos tetraedros durante el proceso de hidrólisis los cuales se incrementan notablemente cuando se produce la gelificación, ya que éstos son la estructura base del producto final.

IV.2.5.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE OBTENCIÓN DE UN PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

En el capítulo dedicado a la adición de agua y propanol sobre TPOZ para provocar la hidrólisis se observó como dicho proceso era extremadamente rápido, al contrario que para el TEOS, produciéndose un precipitado de hidróxido de zirconio. Por tanto, en este compuesto no existe la formación de un gel, sino que al finalizar este proceso se obtiene un polvo de color blanco.

ZONA DE ANÁLISIS: 4000-2000 cm^{-1} .

En la zona comprendida entre los 4000-2000 cm^{-1} tienen lugar las vibraciones de tensión de los grupos Zr-OH.

En la figura 94 se muestran las tendencias presentadas por la bandas situadas a 3620, 3530 y 3460 cm^{-1} .

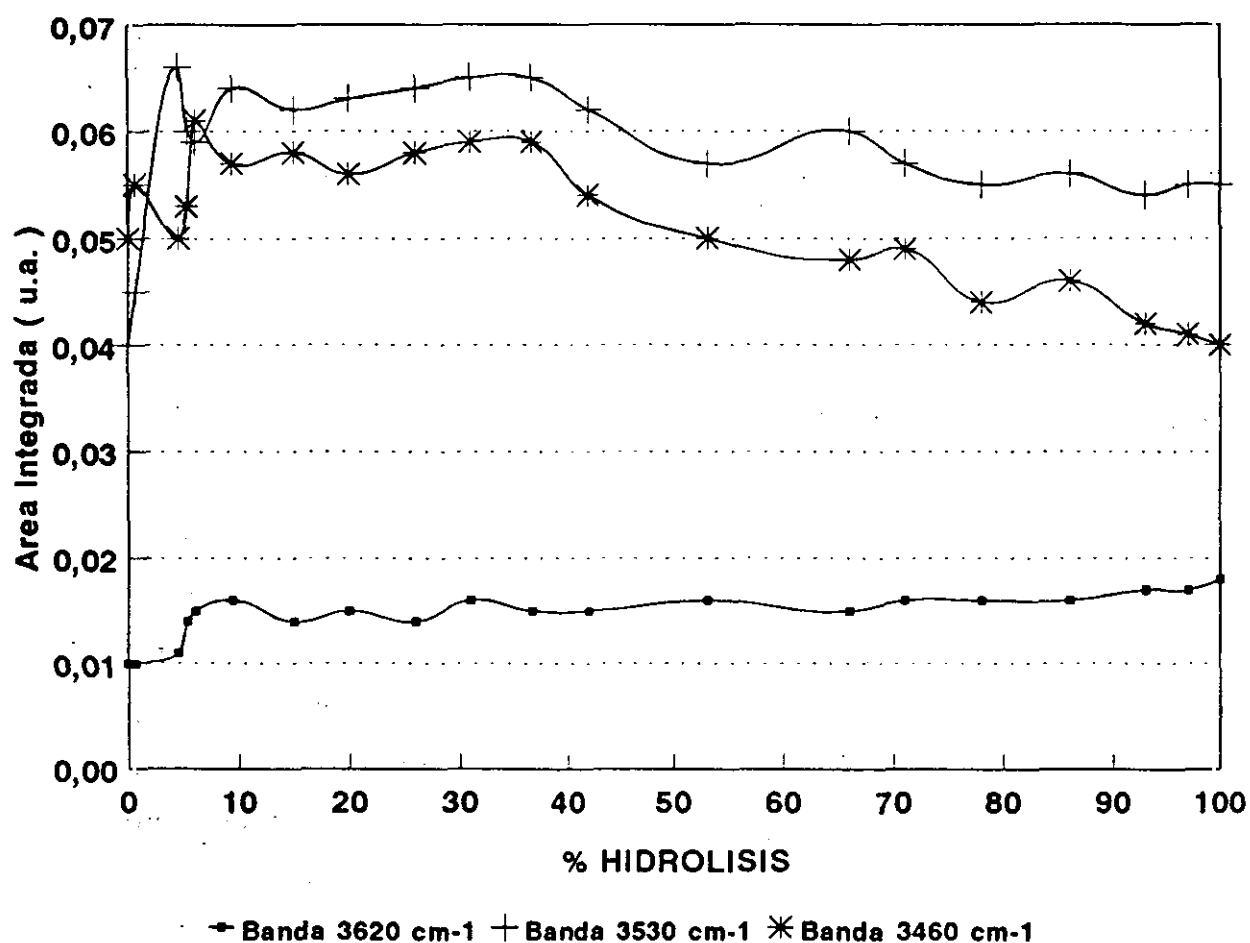


Figura 94.- Evolución de las bandas situadas a 3620, 3530 y 3460 cm^{-1} durante la etapa de obtención de un precipitado de hidróxido de zirconio.

La banda situada a 3620 cm^{-1} , correspondiente a grupos Zr-OH unidos por puente de hidrógeno, aumenta rápidamente en los primeros momentos, indicando que la estabilidad de estos grupos es mayor mediante esta unión. A partir del 30% del tiempo total de "gelificación", la banda sufre un incremento progresivo pero muy débil.

La tendencia de la banda situada a 3530 cm^{-1} , correspondiente a moléculas de agua unidas a grupos Zr-OH, al igual que sucedía con la banda anterior, tiene un incremento pero ahora solamente hasta el 10% del tiempo total, como consecuencia de un cierto exceso de agua en el medio, ya que como se comentó, no es necesaria la utilización de 4 moles de agua por mol de alcóxido y, por lo tanto, el precipitado tiende a adsorber agua.

Comparando las intensidades relativas de esta banda y la situada a 3620 cm^{-1} puede observarse como esta última es aproximadamente del orden de 5 veces menor de modo que el proceso más favorecido es la unión de los grupos Zr-OH con moléculas de agua mediante puente de hidrógeno.

A partir del 10% hasta el 30% del tiempo total, esta banda sufre una estabilización, de lo que se deduce que todas las partículas se encuentran rodeadas de agua y a partir del 30% hasta el final la banda tiende a disminuir ligeramente. Esta disminución puede estar causada por la unión por puente de hidrógeno entre dos grupos Zr-OH.

La banda correspondiente a agua adsorbida superficialmente, presenta en un primer momento la misma evolución que la banda de 3530 cm^{-1} , es decir, aumenta ligeramente, pero ahora hasta el 35% del tiempo total. La intensidad de la banda es prácticamente del mismo orden de magnitud que la anterior. El aumento que se observa puede considerarse como debido a la estabilización del precipitado. Sin embargo, a partir del 55% del tiempo total la banda disminuye de forma apreciable en su intensidad. En este momento, el agua que se encuentra rodeando las partículas puede entrar a formar parte del precipitado estableciéndose como agua de hidratación.

En la figura 95 se muestran las evoluciones de las bandas situadas a 3330, 3220 y 3115 cm^{-1} .

La banda correspondiente a los grupos OH del propanol, 3330 cm^{-1} , mantiene prácticamente su intensidad durante este período por lo tanto, el propanol en principio no se evapora del medio, lo que es debido a que todo este proceso se realizó a la temperatura constante de 25°C . También puede ocurrir que, como consecuencia de la alta concentración de este compuesto en el medio, el área calculada esté fuera de los límites de la ley de Lambert-Beer.

La banda situada a 3220 cm^{-1} correspondiente a la unión por puente de hidrógeno de las moléculas de agua presenta una tendencia a disminuir constantemente aunque no de una forma muy apreciable, indicando que parte del agua que se encuentra en la solución se pierde como consecuencia de la formación de agua de hidratación tal y como se verá en la siguiente banda. Este agua no se adsorbe superficialmente ni se une por puente de hidrógeno con grupos Zr-OH como se vio por la evolución de las bandas situadas a 3530 y 3460 cm^{-1} , tendencia que era a disminuir durante todo este período.

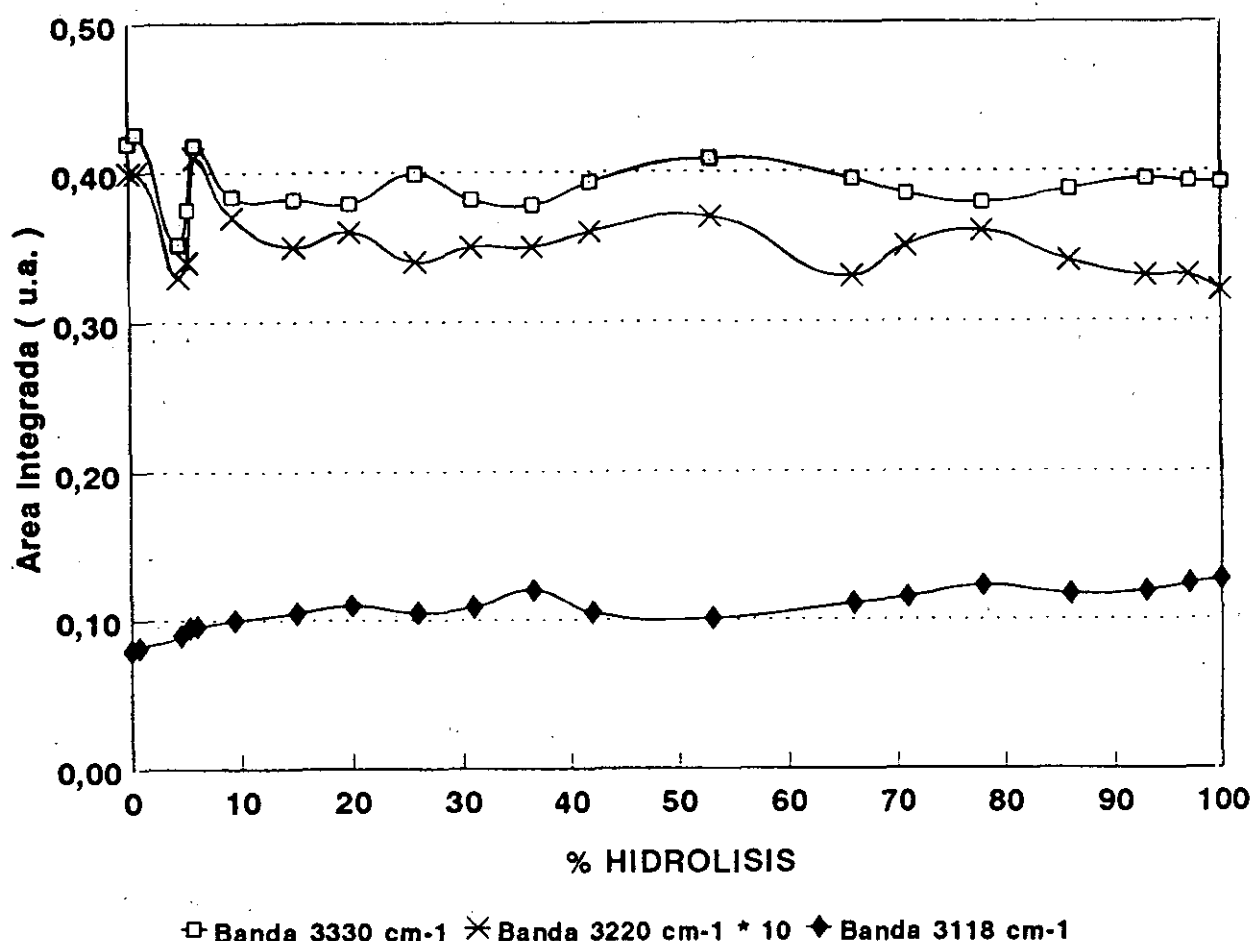


Figura 95.- Evolución de las bandas situadas a 3330 , 3220 y 3115 cm^{-1} durante la etapa de obtención de un precipitado de hidróxido de zirconio.

La evolución que presenta la banda correspondiente a agua condensada capilarmente, 3115 cm^{-1} , al contrario que todas las bandas en las cuales intervenía el agua, tiende a aumentar constantemente. El precipitado del hidróxido de zirconio obtenido, tal y como se comentará en el estudio de esta muestra mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, está formado originalmente por microporos y mesoporos principalmente. En este tipo de poros es donde se encuentra este tipo de agua.

En la figura 96 se muestra la tendencia presentada por las bandas correspondientes a los grupos C-H situadas a 2969, 2935 y 2876 cm^{-1} .

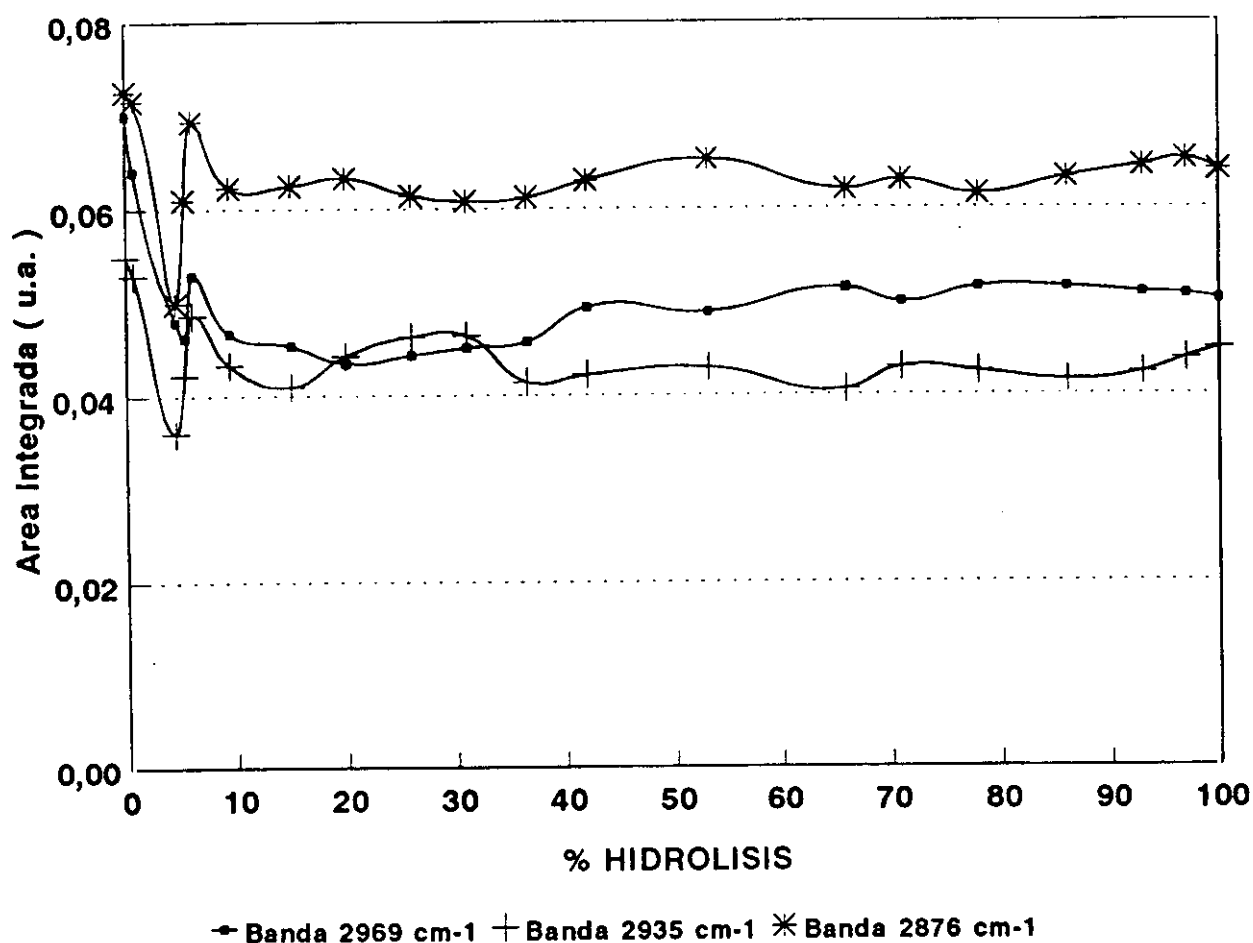


Figura 96.- Evolución de las bandas situadas a 2969, 2935 y 2876 cm^{-1} durante la etapa de obtención de un precipitado de hidróxido de zirconio.

Estas vibraciones proceden únicamente del alcohol adicionado al medio y el generado por la hidrólisis del TPOZ. Todas las bandas presentan la misma tendencia que la de la banda situada a 3330 cm^{-1} . Dicha tendencia es a mantenerse prácticamente constante. Por tanto, el medio se encuentra principalmente formado por propanol y el agua se encuentra en las partículas, aunque esto no implica que una cierta cantidad de propanol también se encuentre condensada capilarmente.

ZONA DE ANÁLISIS: 1200-850 cm^{-1} .

Como se había comentado en el proceso de adición y al finalizar el mismo, esta zona de análisis está formada únicamente por las bandas correspondientes al propanol puesto que el hidróxido de zirconio precipitado no presenta en esta región espectral ningún tipo de vibración. Por tanto, en el proceso de hidrólisis y policondensación únicamente se podrán observar la evolución de las bandas del alcohol.

En la figura 97 se muestran las bandas situadas a 1100, 1080 y 1070 cm^{-1} pertenecientes únicamente a propanol.

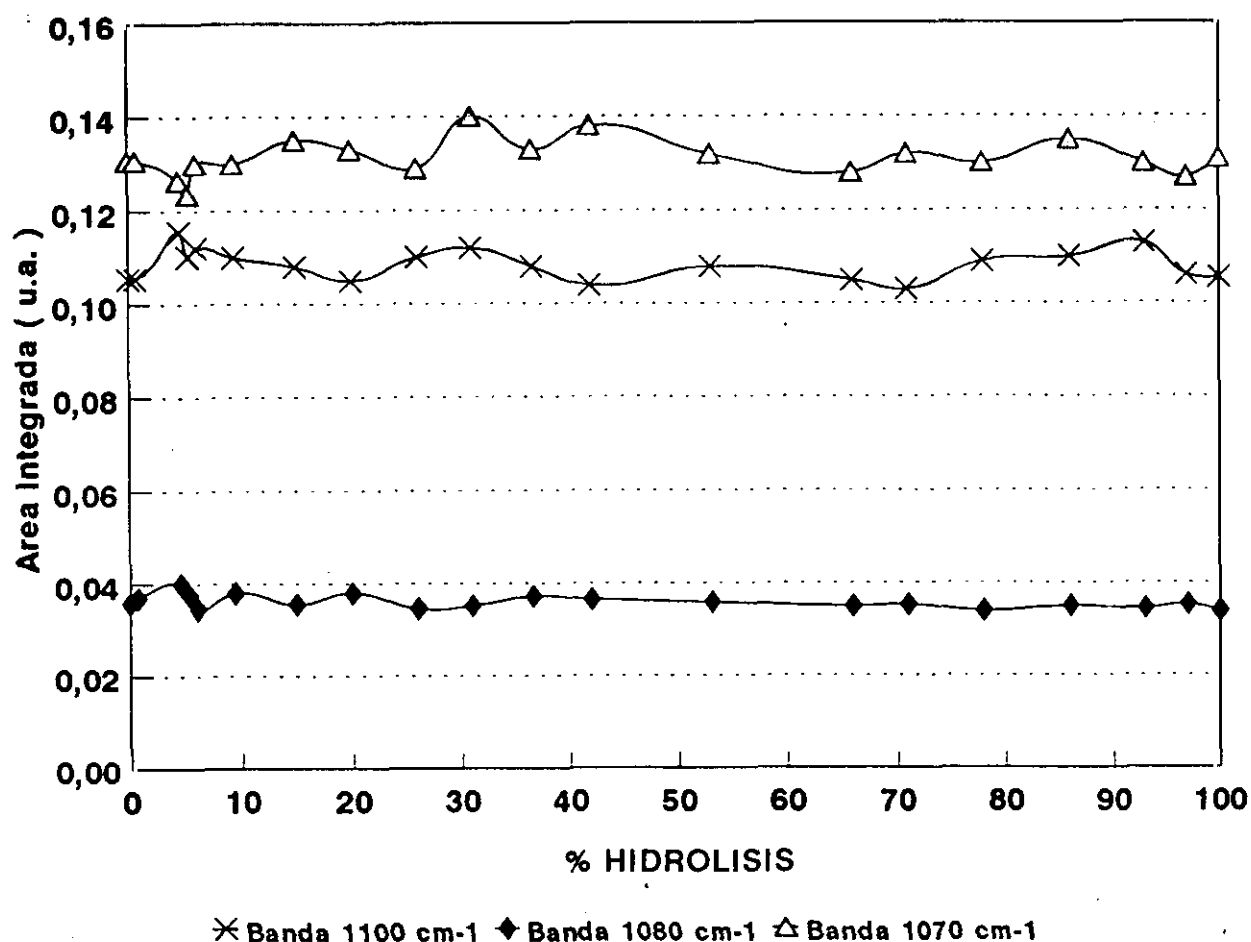


Figura 97.- Evolución de las bandas situadas a 1100, 1080 y 1070 cm^{-1} durante la etapa de obtención de un precipitado de hidróxido de zirconio.

La tendencia que presentan es la misma. Se observa como dichas bandas disminuyen ligeramente en intensidad lo que se interpreta como una evaporación del alcohol del medio, si bien es cierto que esta disminución es muy poco acusada debido a que el producto resultante se encuentra a temperatura ambiente y por lo tanto la eliminación del mismo es pequeña.

ZONA DE ANÁLISIS: 850-400 cm^{-1} .

A pesar de que todas las vibraciones Zr-O-Zr se producen en el intervalo de frecuencias de 1200-400 cm^{-1} , la zona comprendida entre los 850 y 400 cm^{-1} presenta todas las características del espectro del propanol. Esta similitud es consecuencia de la alta concentración de propanol existente en el medio, de modo que cuando se registra el espectro infrarrojo éste es el compuesto que se encuentra en mayor proporción. Sin embargo, a pesar de la pequeña proporción de hidróxido es posible observar un ligero cambio en el espectro en la zona de 550-500 cm^{-1} , cambio que da lugar a una disminución de la transmitancia.

En la figura 98 se muestran las tendencias de las bandas situadas a 658, 545, 509 y 436 cm^{-1} .

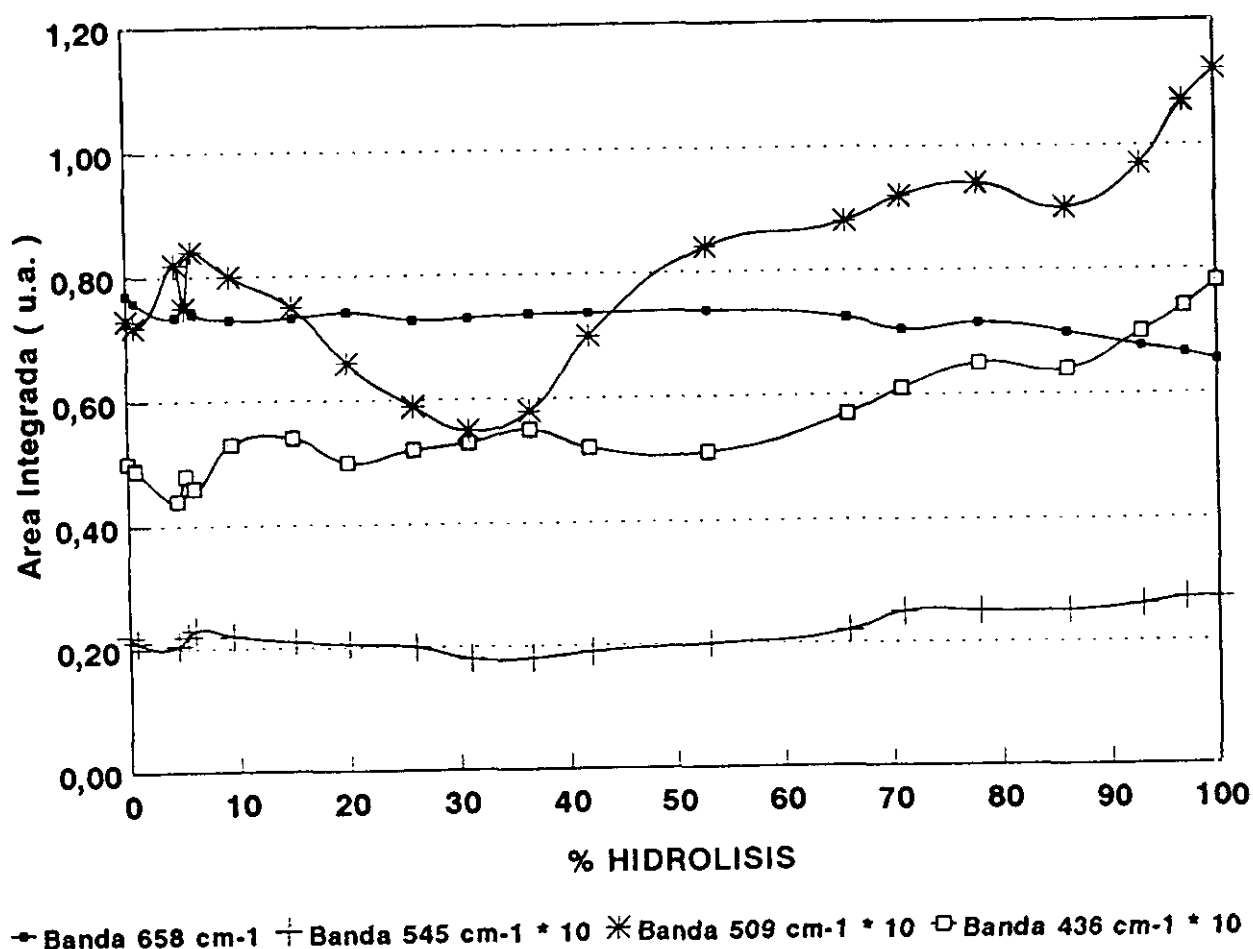


Figura 98.- Evolución de las bandas situadas a 658, 545, 509 y 436 cm^{-1} durante la etapa de obtención de un precipitado de hidróxido de zirconio.

La banda correspondiente a la deformación OH propanol, 658 cm^{-1} , posee gran anchura y como puede observarse tiende a mantenerse prácticamente constante hasta el 50% del tiempo para posteriormente disminuir. La tendencia constante indica principalmente que la concentración de propanol es muy elevada en el medio y únicamente disminuye cuando la

evaporación es grande y el mayor componente en el espectro infrarrojo es el precipitado de hidróxido de zirconio.

La evolución experimentada por las bandas situadas a 545, 509 y 436 cm^{-1} , las cuales son debidas al precipitado de hidróxido de zirconio, presentan una tendencia contraria a la banda del propanol, manteniéndose constante hasta el 50% para posteriormente aumentar, como consecuencia de un aumento en la proporción de este componente en la solución final.

Por tanto, aunque las absorciones del enlace Zr-O-Zr se producen en esta zona de análisis, la alta concentración de propanol no facilita su observación y únicamente se pueden observar cuando el precipitado se encuentra exento de este alcohol, es decir, cuando la muestra sea tratada térmicamente a 50°C para su secado.

IV.2.6.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE GELIFICACION DE SOLES DE DIFERENTES RELACIONES MOLARES TEOS/TPOZ.

ZONA DE ANÁLISIS: 4000-2000 cm^{-1} .

Como se ha venido comentando anteriormente, en esta zona de análisis tienen lugar las vibraciones de tensión de los grupos Si-OH y Zr-OH, así como las vibraciones de agua molecular. Por tanto, ahora se tendrá una mezcla de dichas especies, de forma que para simplificar la deconvolución las bandas que se introduzcan corresponderán con las de las deconvoluciones de las muestras puras manteniendo su misma asignación. Así por ejemplo, se observó como en la hidrólisis del alcóxido de zirconio no se obtenían grupos Zr-OH libres cuya vibración se encuentra situada por encima de los 3700 cm^{-1} , vibración que si aparecía al hidrolizar el TEOS, con lo cual si aparece dicha vibración en estas deconvoluciones será asignada a grupos Si-OH libres. Por otra parte, los grupos Si-OH y Zr-OH enlazados por puente de hidrógeno vibraban a frecuencias muy próximas y por lo tanto, ahora se ha tenido en cuenta una única banda gaussiana para su deconvolución.

En la figura 99 se muestra la evolución de la banda situada a 3730 cm^{-1} correspondiente a los grupos Si-OH libres.

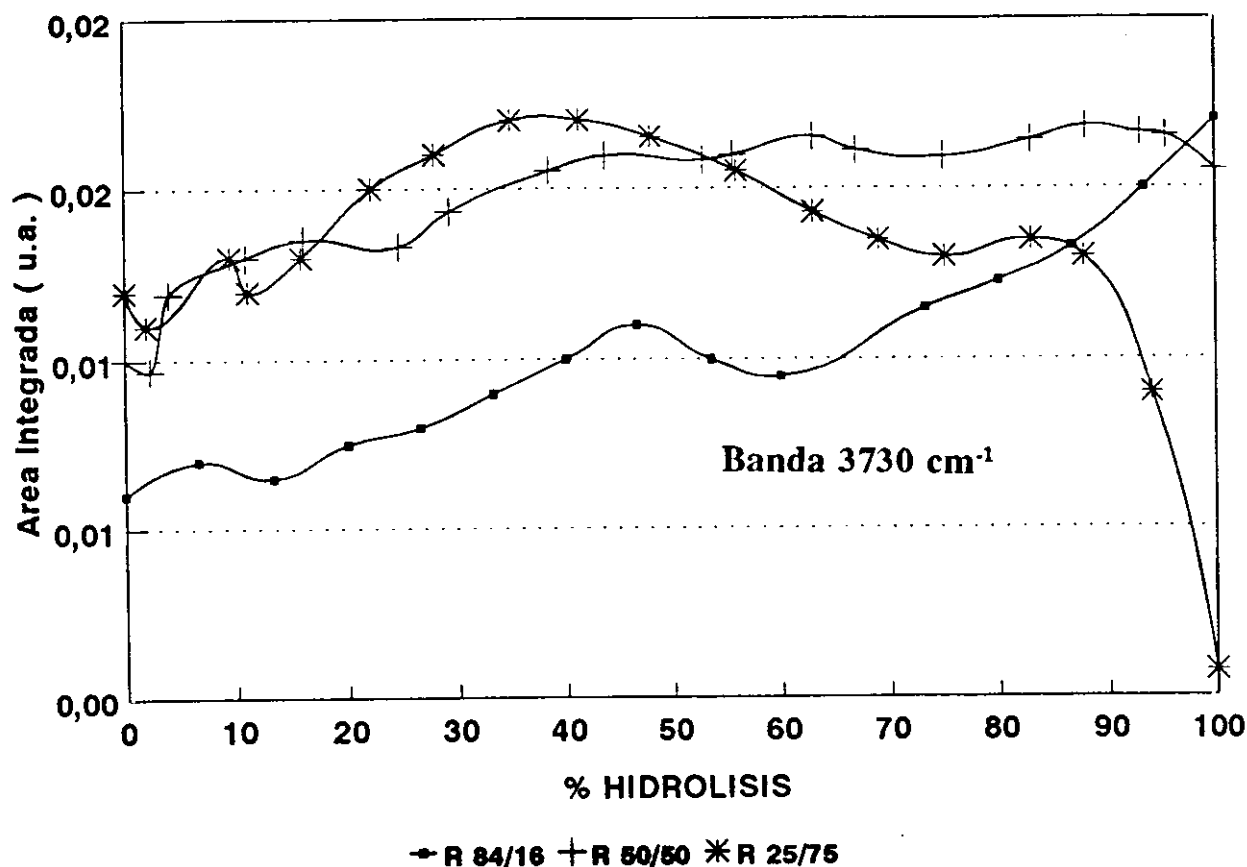


Figura 99.- Evolución de la banda situada a 3730 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

La tendencia que presenta esta banda para la relación 84/16 es siempre creciente durante todo el proceso, siendo más acusado en los momentos iniciales. Posteriormente, el crecimiento es más lento debido a que muchas de las especies que se formaron al principio del proceso desaparecen mediante la unión por puente de hidrógeno entre ellas, bien con grupos Zr-OH o bien con moléculas de agua. Este ligero incremento implica que todavía existe una cierta cantidad de TEOS sin hidrolizar. La tendencia de la banda para la composición 50/50 muestra como se incrementa drásticamente desde el final de la adición hasta el 40% del tiempo total de gelificación. Por tanto, en este período de tiempo se sigue produciendo la hidrólisis del TEOS. Hasta la gelificación total, el área de la banda prácticamente no se modifica de forma que se mantienen los grupos Si-OH generados.

Para la relación 25/75 sucede prácticamente lo mismo, es decir, un incremento del número de grupos Si-OH, si bien ahora se produce entre el 20% y el 40% del tiempo total. Debido a la existencia en el medio de una menor concentración de TEOS la hidrólisis del mismo se hace más difícil produciéndose una vez que se haya tenido lugar la precipitación total del hidróxido de zirconio. Sin embargo, la tendencia que muestra la banda pasado el 40% de tiempo de gelificación a descender considerablemente lo que es atribuido a la mayor concentración en el medio de hidróxido de zirconio que puede policondensar con los grupos Si-OH. En el caso de la relación 50/50, este proceso no se detecta al haber en el medio teóricamente el mismo número de grupos Zr-OH que Si-OH, aunque si se observa una pequeña tendencia a disminuir cuando gelifica la muestra. En este caso la gelificación se produce por la concentración de TEOS existente.

En la figura 100 se muestra la evolución de la banda situada a 3630 cm^{-1} correspondiente a la unión por puente de hidrógeno de los grupos Si-OH y Zr-OH bien entre ellos o bien independientemente. Dicha evolución es totalmente diferente para cada una de las muestras.

Así, la relación 84/16 presenta una tendencia estable en los primeros momentos que coincide con el aumento en el área de la banda de 3730 cm^{-1} . Posteriormente, a partir del 40% del tiempo total, esta banda se incrementa rápidamente por la unión por puentes de hidrógeno de los grupos Si-OH inicialmente formados.

La relación 50/50 presenta tres comportamientos bien diferenciados. El primero de ellos, comprendido entre el final de la adición y aproximadamente el 20% de la gelificación, la banda disminuye en intensidad como consecuencia de la finalización de la hidrólisis del TPOZ para generar el hidróxido de zirconio. Entre el 20% y el 40% del tiempo total de gelificación, el cambio que se produce en la intensidad está relacionado, de alguna forma, con la tendencia de la banda comentada anteriormente, es decir, este aumento es debido al proceso de hidrólisis del

TEOS con la consiguiente generación de grupos Si-OH que se unen mediante puente de hidrógeno.

A partir del 40% y hasta la gelificación total la banda tiende a disminuir como resultado de la polimerización entre los grupos Si-OH y Zr-OH para la formación de la estructura final gelificada.

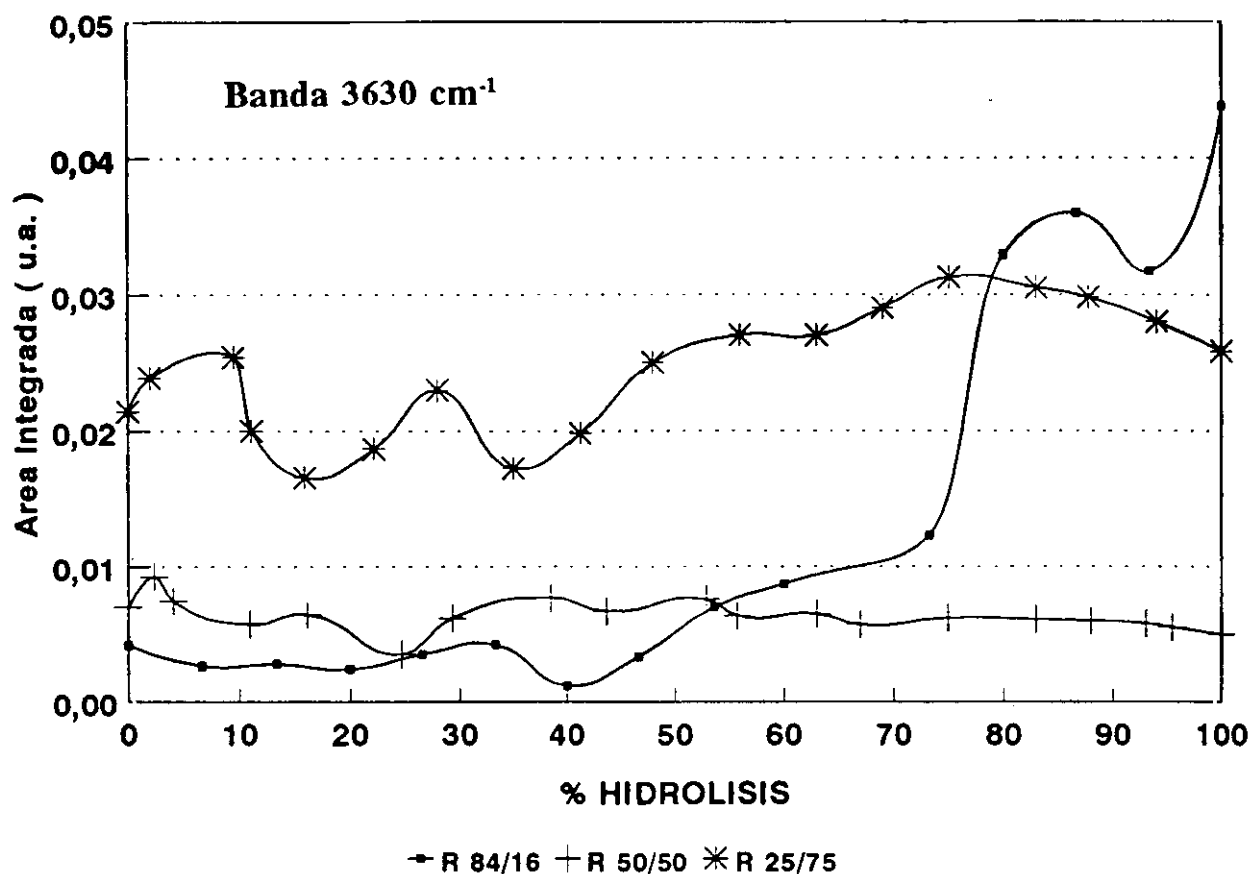


Figura 100.- Evolución de la banda situada a 3630 cm⁻¹ para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

La relación 25/75 muestra inicialmente un rápido aumento también debido a la finalización del proceso de hidrólisis del TPOZ. A continuación se aprecia un descenso, entre el 10% y el 20% del tiempo total para conseguir la gelificación, atribuido a la formación del precipitado de hidróxido de zirconio con la consiguiente disminución de los grupos Zr-OH unidos por puente de hidrógeno. Posteriormente, entre el 20% y el 70% la banda sufre un incremento como resultado de la hidrólisis del TEOS y la consiguiente formación de grupos Si-OH unidos por puente de hidrógeno. A partir del 70% y hasta la gelificación se produce una disminución de estos grupos hecho que está relacionado con la policondensación.

En la figura 101 se muestra la tendencia de la banda situada a 3530 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los grupos OH unidos por puente de hidrógeno a agua molecular. Puede observarse como el comportamiento mostrado por las diferentes relaciones es muy similar al de la banda del 3635 cm^{-1} .

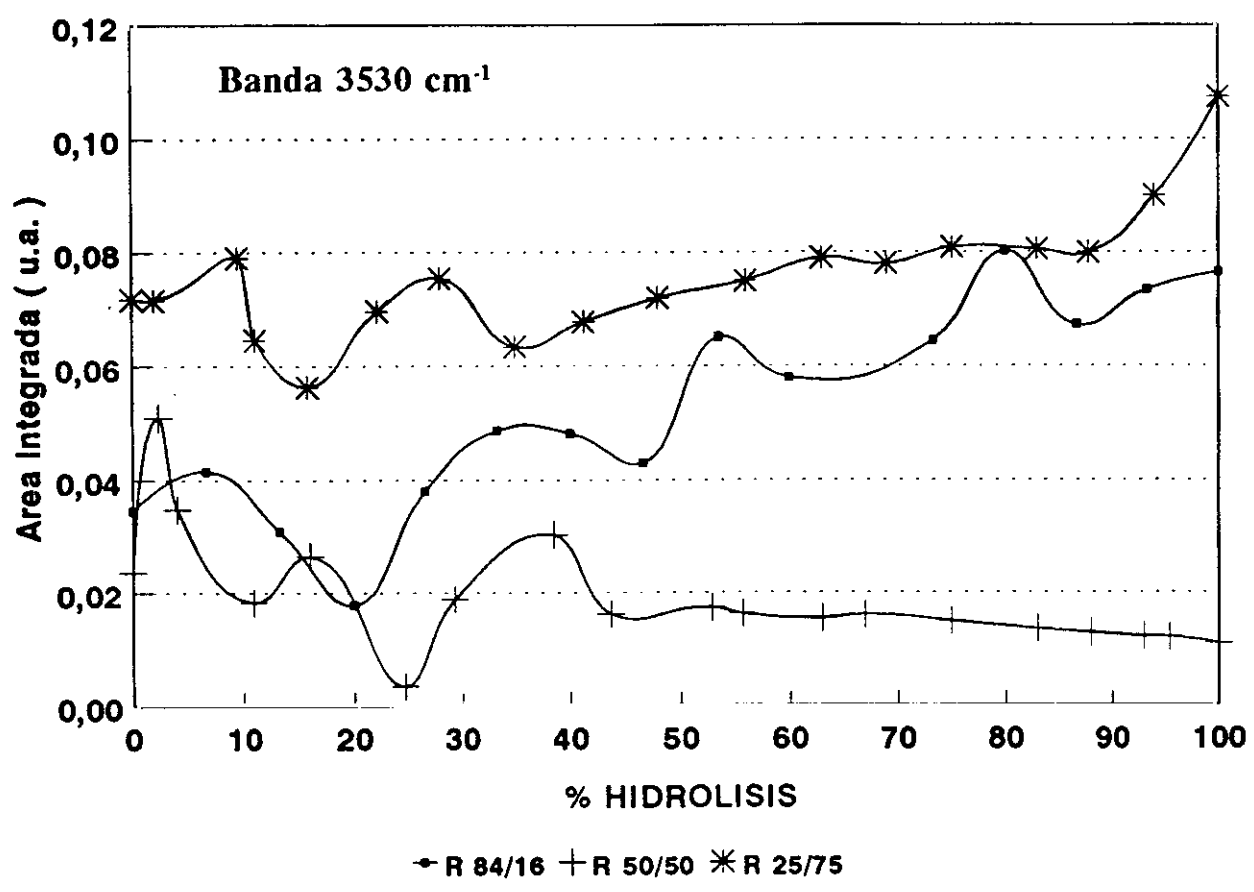


Figura 101.- Evolución de la banda situada a 3530 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

Para la relación 84/16, esta banda presenta un comportamiento muy similar al de la banda situada a 3630 cm^{-1} , incrementándose desde el comienzo del proceso de hidrólisis. Ahora bien mientras que la banda anterior se mantenía prácticamente constante al inicio del proceso, ésta banda crece. Por tanto, este hecho indica que una vez roto el enlace O-C del TEOS forma un grupo Si-OH que rápidamente tiende a unirse con moléculas de agua. También, puede suceder que, como la concentración de agua es más elevada que la de los grupos Si-OH, éstos se unan preferentemente al agua. Esta banda también es asignada a los grupos Zr-OH si bien al ser la concentración del TPOZ tan baja su contribución es bastante escasa.

Al igual que la banda anterior, en la relación 50/50 esta banda presenta una disminución desde el final del proceso de adición hasta el 25% del tiempo total necesario para la gelificación,

posteriormente existe un aumento hasta el 40%, como consecuencia de la hidrólisis total del TEOS y finalmente, una disminución como producto de la gelificación.

La relación 25/75 muestra también un comportamiento bastante similar al de la banda situada a 3622 cm^{-1} . La diferencia más apreciable se produce entre el 50% y 70% de la hidrólisis total en donde esta banda sufre un incremento menos acusado. La disminución se atribuye a la polimerización de la muestra.

En la figura 102 se muestra el comportamiento de la banda situada a 3450 cm^{-1} correspondiente a agua adsorbida superficialmente.

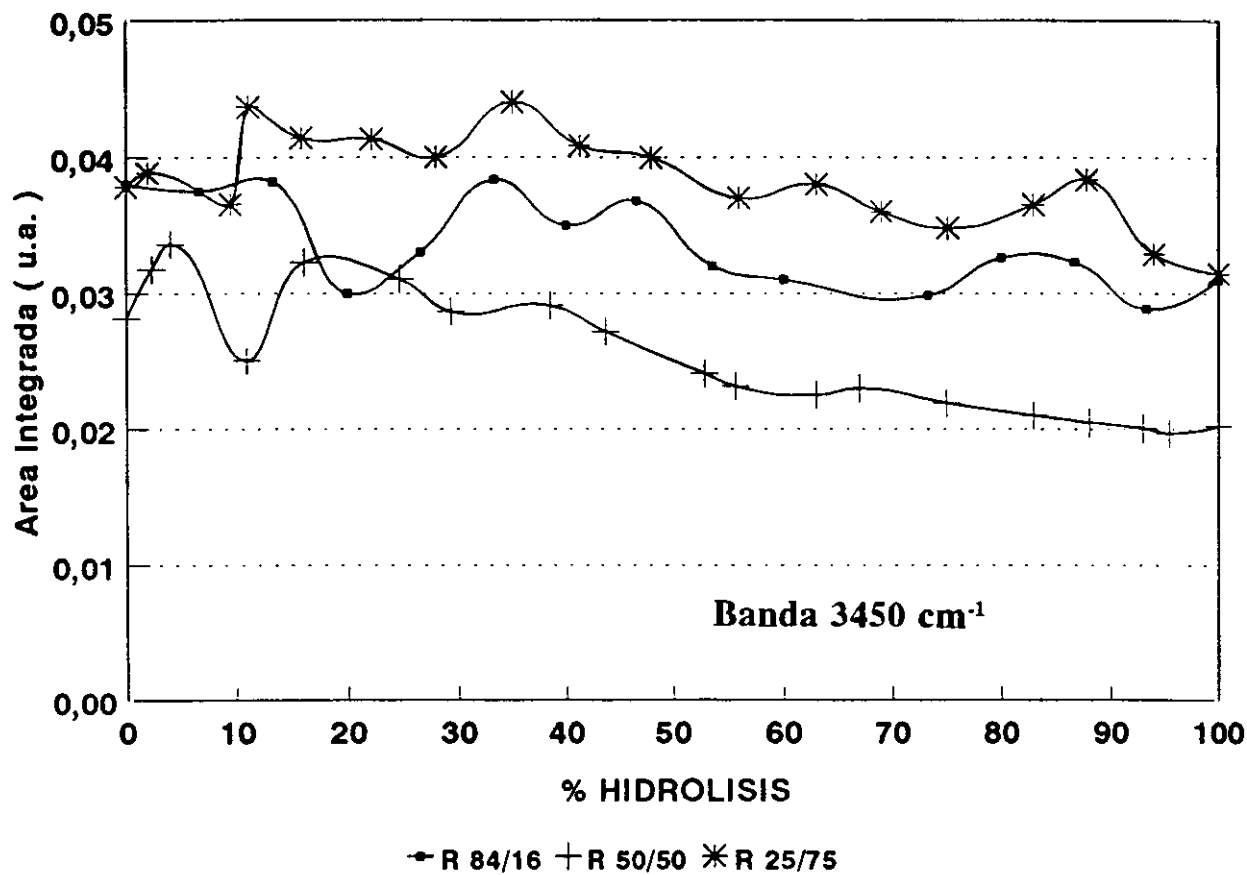


Figura 102.- Evolución de la banda situada a 3450 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

En la relación 84/16, la tendencia que presenta la banda es a decrecer lentamente durante todo el proceso, es decir, se elimina agua adsorbida la cual se utiliza para producir la hidrólisis de los radicales orgánicos del TEOS que no se han hidrolizado. Sin embargo, la **disminución es muy débil lo que implica una gran estabilidad de este tipo de agua.** Como consecuencia de la finalización del proceso de hidrólisis en la relación 50/50 se observa como, inicialmente, la banda tiende a aumentar en intensidad. Posteriormente, como consecuencia de

la hidrólisis del TEOS, tiene lugar otro incremento y, finalmente, tiende a disminuir constantemente lo que es debido a la eliminación de este tipo de agua cuando transcurre el proceso de gelificación.

La relación 25/75 muestra un comportamiento totalmente similar si bien los aumentos correspondientes se encuentran desplazados en tiempo.

La banda situada a 3343 cm^{-1} , figura 103, es la correspondiente a la mezcla de los alcoholes. Puede decirse que todas las relaciones presenta un comportamiento similar el cual es función del contenido en TPOZ.

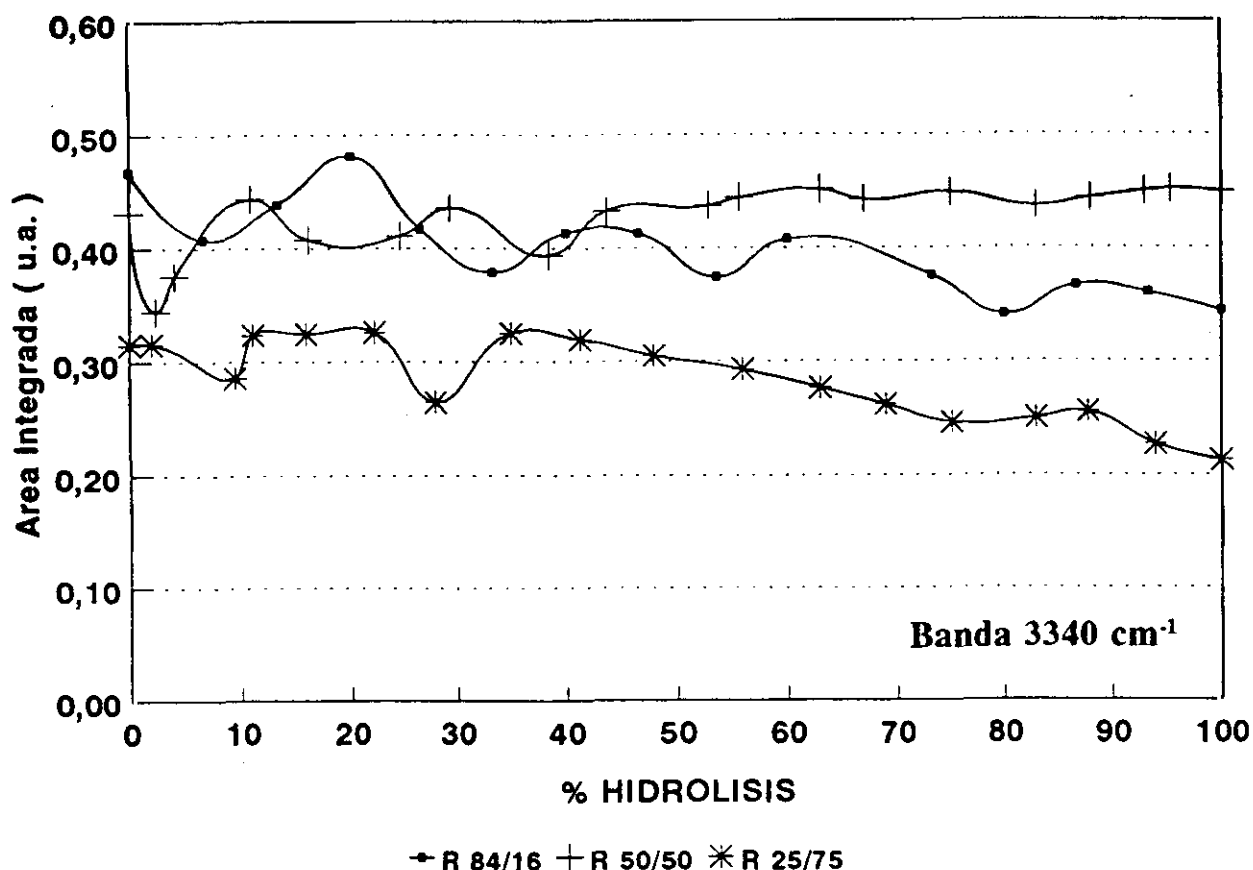


Figura 103.- Evolución de la banda situada a 3343 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

La tendencia de la banda para la relación 84/16 muestra un decrecimiento progresivo desde el comienzo hasta el final del proceso. Puesto que esta banda es debida principalmente al etanol puede decirse que según dicha tendencia se está evaporando del medio más cantidad que se está generando, lo que explica las oscilaciones que sufre la banda, aunque su evolución clara es a disminuir. La relación 50/50 presenta un incremento desde el final de la adición hasta el 10% del tiempo total de hidrólisis correspondiente a la generación de alcohol producida por

la hidrólisis total del TPOZ. En la relación 25/75 este incremento llega hasta el 20% como consecuencia de un mayor contenido de TPOZ en el medio.

En la relación 50/50 aparece posteriormente un nuevo incremento comprendido entre el 20% y el 40% del tiempo total de hidrólisis debido a la generación de etanol por la hidrólisis del TEOS. En la relación 25/75 este incremento se encuentra comprendido entre el 30% y 40%.

A partir del 40% aproximadamente y hasta el final del proceso esta banda disminuye en intensidad debido a la evaporación de los alcoholes, preferentemente etanol.

En la figura 104 se presenta la evolución de la banda correspondiente a agua molecular unida mediante puente de hidrógeno con ella misma situada a 3225 cm^{-1} .

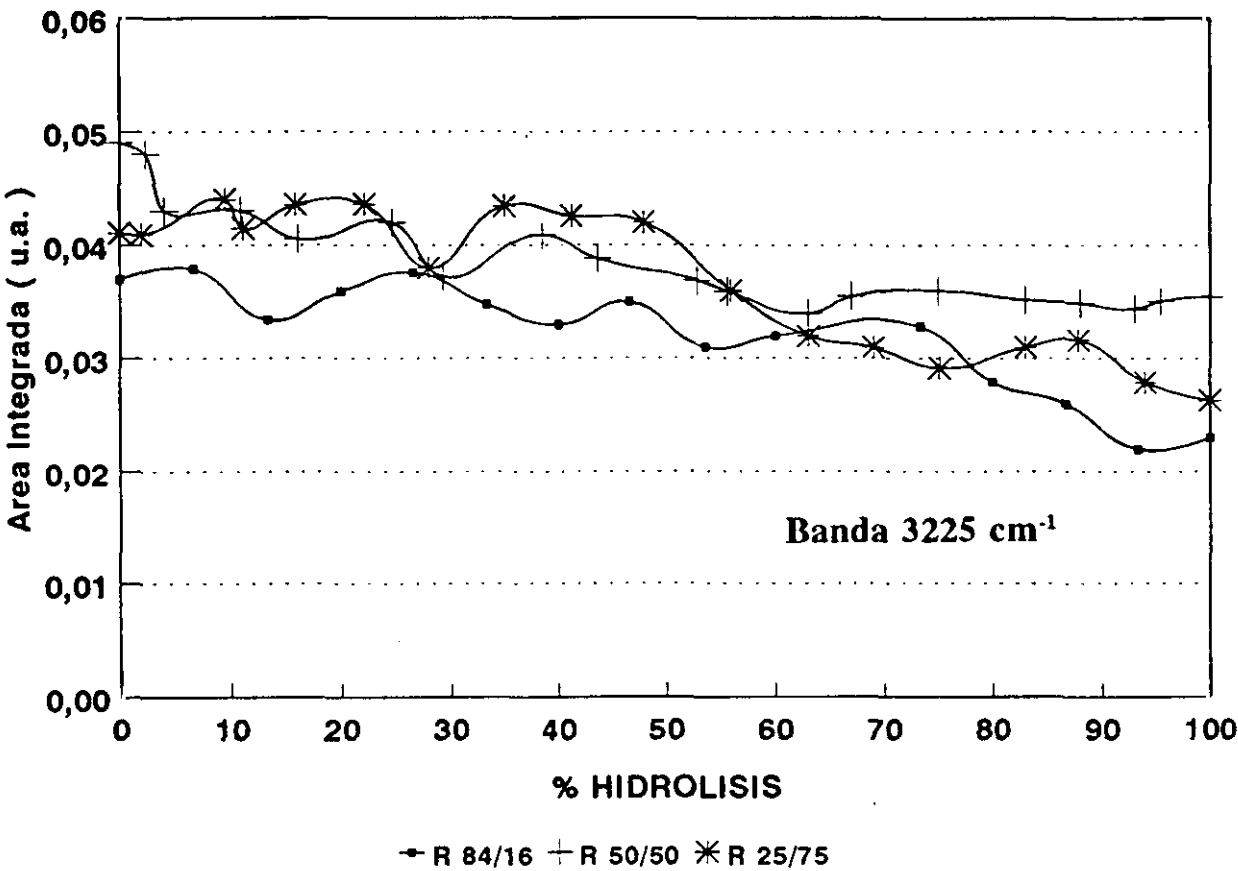


Figura 104.- Evolución de la banda situada a 3225 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

La relación 84/16 muestra, al igual que la banda anterior, un decrecimiento progresivo. Como la velocidad de hidrólisis del TEOS es bastante lenta, el agua adicionada al medio se une preferentemente entre sí. Cuando este agua se encuentra lo suficientemente cerca de una molécula de TEOS sin hidrolizar, se utiliza para hidrolizar el enlace O-C del TEOS. De esta forma, esta banda tiende a disminuir constantemente.

Para la relación 50/50 dicha banda muestra una tendencia prácticamente constante desde el final de la adición hasta el 40% del tiempo necesario para la gelificación. Esta constancia puede interpretarse como debido a dos factores. Uno de ellos sería consecuencia de la generación de agua en el medio, por la condensación de grupos Zr-OH, y un segundo factor que sería la utilización de moléculas de agua para producir la hidrólisis total del TEOS, de forma que la suma de ambas contribuciones hace que la banda mantenga prácticamente su intensidad. A partir del 40% esta banda disminuye levemente.

En la relación 25/75 presenta un comportamiento diferente. Hasta el 10% del tiempo total muestra una pequeña disminución, atribuida a la presencia todavía de TPOZ sin hidrolizar, lo cual implica un consumo de agua. Posteriormente entre el 10 y 20% aparece un ligero aumento atribuido a la condensación de grupos Zr-OH que generan una molécula de agua. Entre el 20 y 35% disminuye su intensidad como consecuencia de la hidrólisis del TEOS y posteriormente un incremento como consecuencia de la probable condensación de estos grupos. A partir del 50% hasta la gelificación completa aparece una gran disminución de la intensidad de la banda, implicando una pérdida de agua unida por puente de hidrógeno, pérdida que no tiene lugar por evaporación sino por la formación de agua condensada capilarmente tal y como se verá en la siguiente banda.

En la figura 105 se muestra la tendencia de la banda situada a 3120 cm^{-1} correspondiente a agua condensada capilarmente.

La evolución de esta banda para la relación 84/16 es creciente durante todo el proceso, lo que es atribuido a la formación de zonas de TEOS totalmente hidrolizadas en cuyo interior se retiene este tipo de agua.

La relación 50/50 muestra un leve descenso inicial, hasta el 10% del tiempo total, que puede ser atribuido a la consolidación estructural formada por los grupos Zr-OH. A partir de este momento, la banda mantiene prácticamente su intensidad hasta el final del proceso, indicando que la estructura final formada no tiende a retener moléculas de agua en su interior.

Sin embargo, la relación 25/75 presenta un comportamiento diferente de esta banda. Así, se aprecia un leve incremento que es máximo hasta el 10% del tiempo total, el cual se corresponde con el descenso en la banda de 3225 cm^{-1} . A partir del 30% la banda tiene una tendencia ascendente, que es atribuida a la introducción de agua dentro de la estructura del precipitado de hidróxido de zirconio, lo que es debido a la mayor concentración de TPOZ en esta relación. Al final se observa una cierta disminución debida al proceso de policondensación entre los grupos Si-OH y Zr-OH produciendo una cierta eliminación del agua condensada entre las partículas de hidróxido de zirconio.

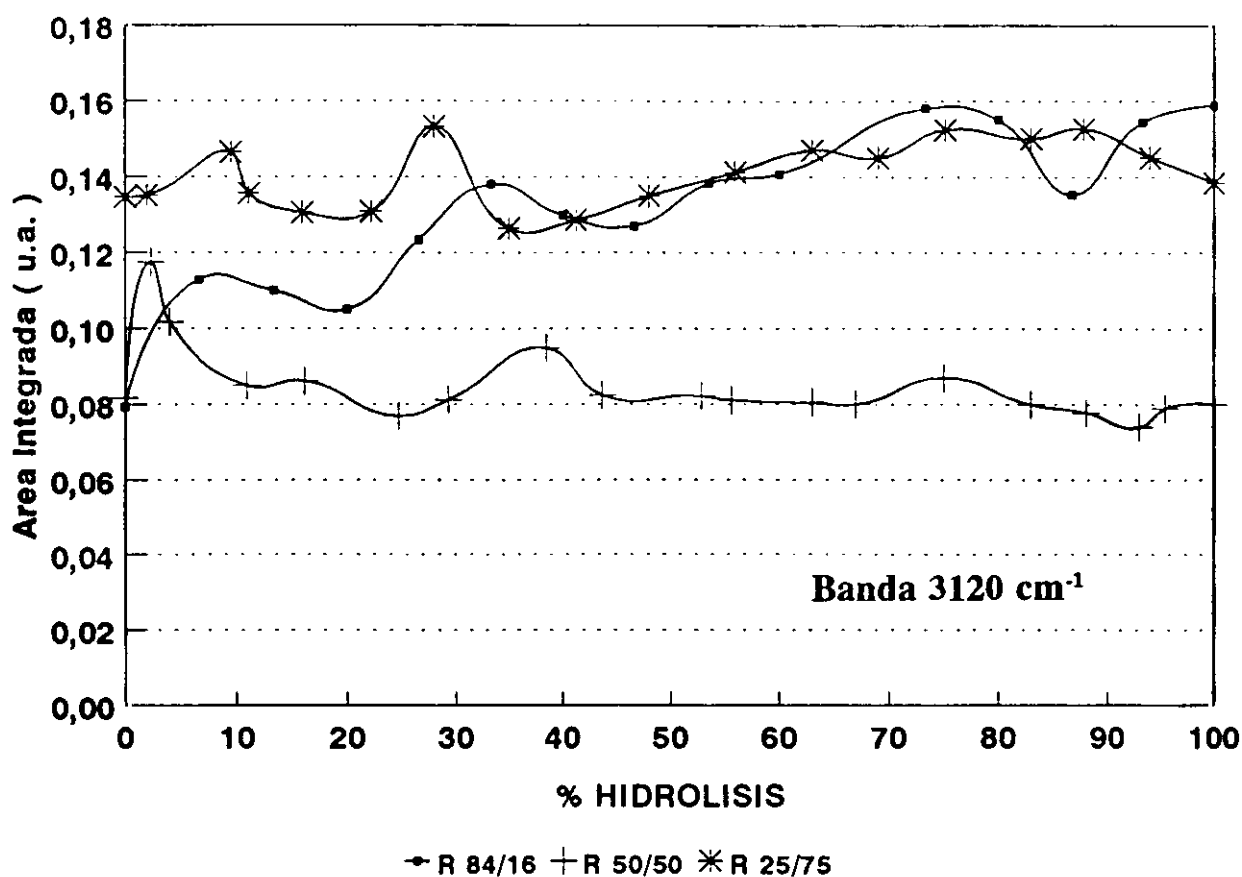


Figura 105.- Evolución de la banda situada a 3120 cm⁻¹ para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

En la figura 106 se muestra la evolución de la banda correspondiente a los grupos C-H situada a 2978 cm⁻¹.

En todos los casos se observa una disminución progresiva en la intensidad de las bandas que corresponde con la eliminación de los alcoholes presentes en el medio puesto que, como se había comentado anteriormente, la concentración de estos enlaces es máxima al finalizar el proceso de adición. Como puede apreciarse, todas las relaciones molares, muestran como la eliminación de alcohol se hace mayor cuanto más próximo a la gelificación se encuentra el sistema.

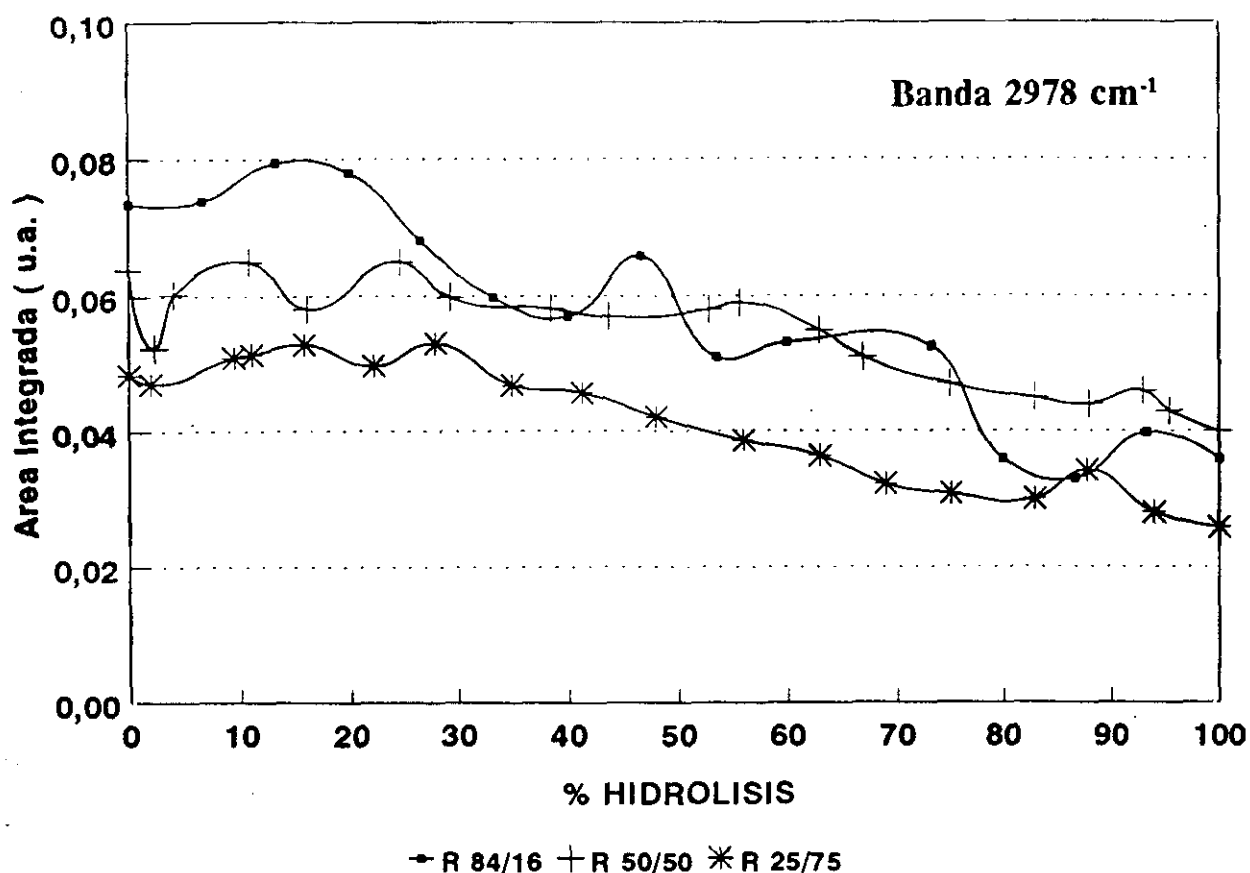


Figura 106.- Evolución de la banda situada a 2978 cm⁻¹ para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

ZONA DE ANÁLISIS: 1250-850 cm⁻¹.

En esta zona de análisis es donde se encuentran los cambios más apreciables debido a la polimerización de la sílice para formar una estructura tridimensional que da origen a la gelificación de la muestra. Como se comentó en los espectros infrarrojos, se produce un ensanchamiento en esta zona espectral debido a la formación de enlaces Si-O-Si. También se comentó como van desapareciendo algunas bandas como consecuencia de la hidrólisis total del TEOS para las relaciones 84/16 y 25/75.

En este apartado se pasará a comentar la evolución que sufren las bandas principales. Es de tener en cuenta que dada la velocidad de hidrólisis que presenta el TPOZ, las bandas asignadas al mismo no aparecen, con lo cual no se pasará a comentarlas.

En la figura 107 se muestra la tendencia de la banda situada a 1171 cm⁻¹ correspondiente a vibración de balanceo del grupo CH₃ del TEOS. Esta banda es bastante importante puesto que informará sobre el proceso final de hidrólisis.

Debido a su alto contenido en TEOS, esta banda, para la relación 84/16, presenta una alta intensidad mayor que en las otras dos relaciones. Como puede observarse, la tendencia de la banda es a decrecer muy rápidamente anulándose sobre el 60% del tiempo total para la gelificación. Esto implica que a este tiempo, el TEOS se encuentra totalmente hidrolizado formándose grupos Si-OH. A partir de este 60% y hasta el final del proceso, estos grupos policondensan entre sí, eliminándose agua por la unión de dos grupos Si-OH, y formando nuevos enlaces Si-O-Si. Como se mostró en los espectros infrarrojos, la generación de agua conlleva la aparición de la banda a 1630 cm^{-1} que ocurre sobre el 50%. Por tanto, puede decirse que entre el comienzo del proceso de policondensación y el 50% del mismo está favorecido el proceso de hidrólisis, y desde aquí hasta el final el proceso de polimerización.

La relación 50/50 muestra una tendencia inicial muy próxima a la de la relación 84/16 con un decrecimiento importante de la banda. Sin embargo, a partir del 40-50% la evolución experimentada por la misma es a mantenerse prácticamente constante. Esto implica que no todo el TEOS se hidroliza durante este período.

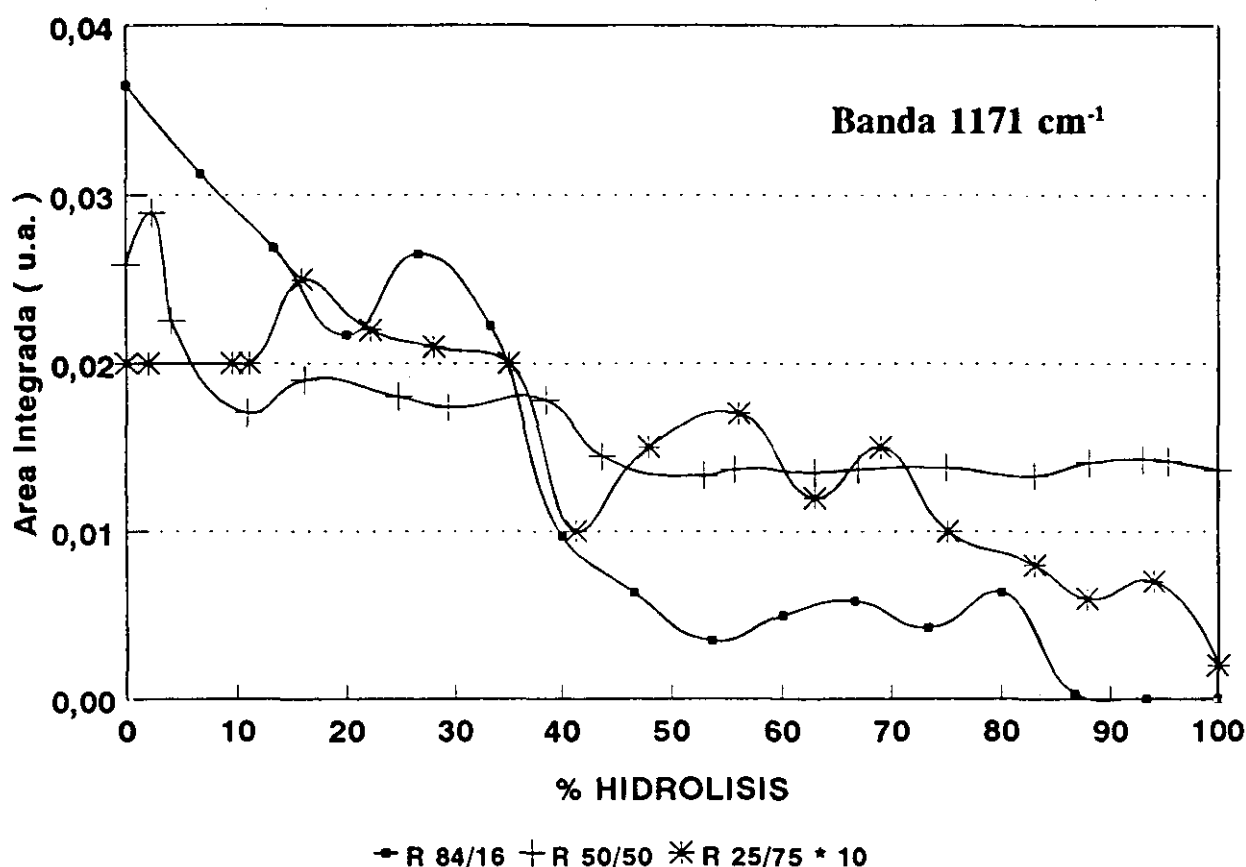


Figura 107.- Evolución de la banda situada a 1171 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

Por su parte, la relación 25/75 debido a la baja concentración de TEOS esta banda es de muy baja intensidad y prácticamente no se observa en los espectros infrarrojos. Mediante la deconvolución se muestra como la banda mantiene su intensidad hasta el 30% aproximadamente para luego comenzar a disminuir rápidamente. Al finalizar el proceso esta banda prácticamente ha desaparecido. Es de tener en cuenta que esta banda esta influenciada enormemente por la banda, que se comentará a continuación, situada a 1156 cm^{-1} , y una leve modificación de ésta induce a una gran modificación en la banda de 1171 cm^{-1} , de ahí que la tendencia no sea muy clara.

En la figura 108 se muestra la evolución de la banda situada a 1156 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión simétrica Si-O-Si, componente LO. Esta banda es altamente importante puesto que informa sobre la policondensación de los grupos Si-OH siendo complementaria a la banda situada a 1050 cm^{-1} .

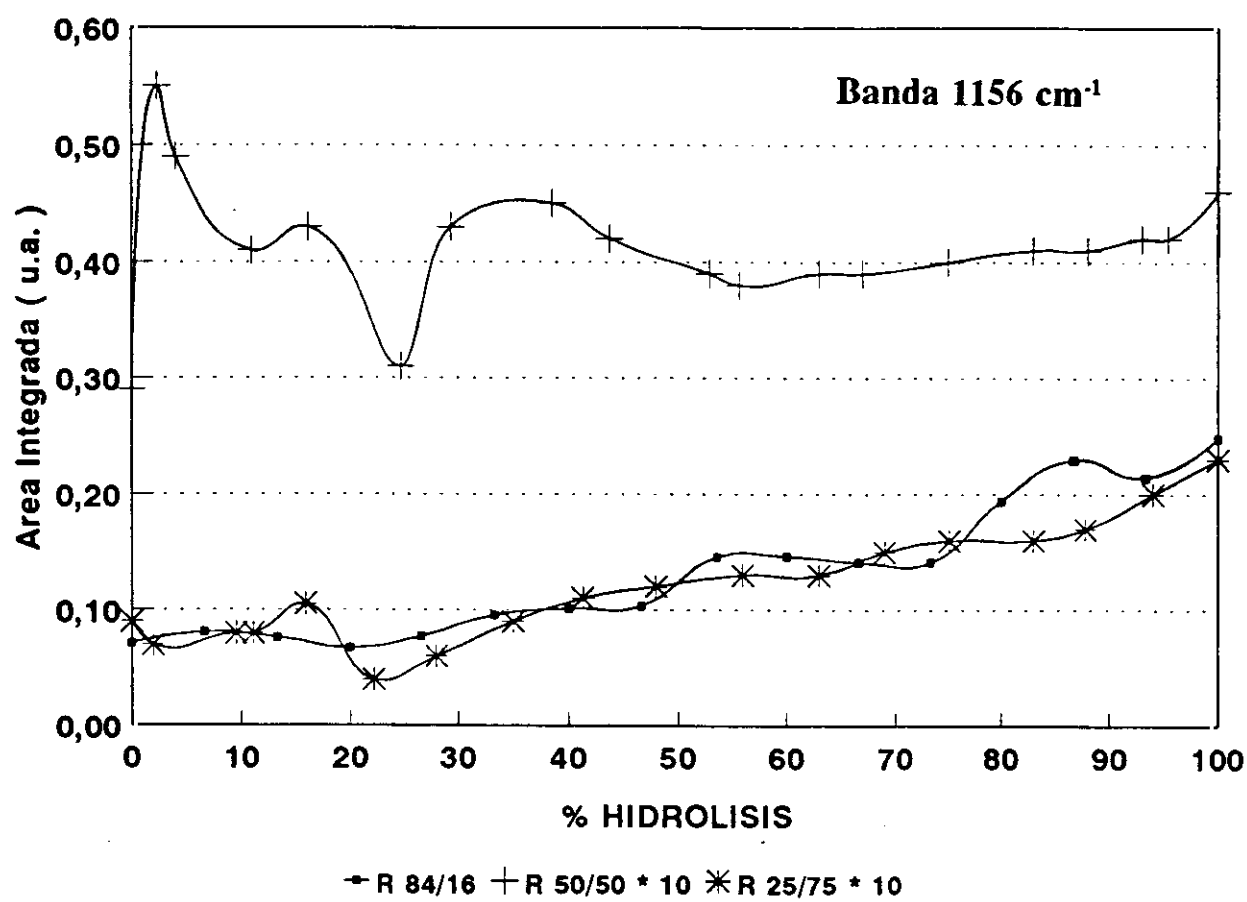


Figura 108.- Evolución de la banda situada a 1156 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

Para la relación 84/16, la tendencia de dicha banda es la de un crecimiento progresivo a partir del 20%, el cual se hace muy acusado a partir del 70% hasta la finalización del mismo. Por tanto, desde el inicio hasta el 20% esta favorecido el proceso de hidrólisis, entre el 20 y el 40% compiten los procesos de hidrólisis y policondensación, y desde el 70% hasta el final únicamente existe la policondensación. Esta banda es totalmente inversa a la estudiada anteriormente, lo que está de acuerdo con lo comentado.

La relación 50/50 presenta una tendencia totalmente estable hasta el 90%, tiempo, a partir del cual, asciende ligeramente. Por tanto, en esta relación el proceso de policondensación no está favorecido hasta los momentos finales del mismo.

La relación 25/75 presenta una evolución muy similar a la de la relación 50/50 observándose como la banda tiende a crecer lentamente hasta el 85% del tiempo total, y de aquí hasta el final del proceso el incremento se hace más pronunciado, lo que implica un mayor número de enlaces Si-O-Si que producen la gelificación de la muestra.

En la figura 109 se muestra la evolución que presenta la anchura a mitad de altura de la banda situada a 1156 cm^{-1} y que está asociada a la polimerización de la sílice. A mayor anchura media mayor polimerización.

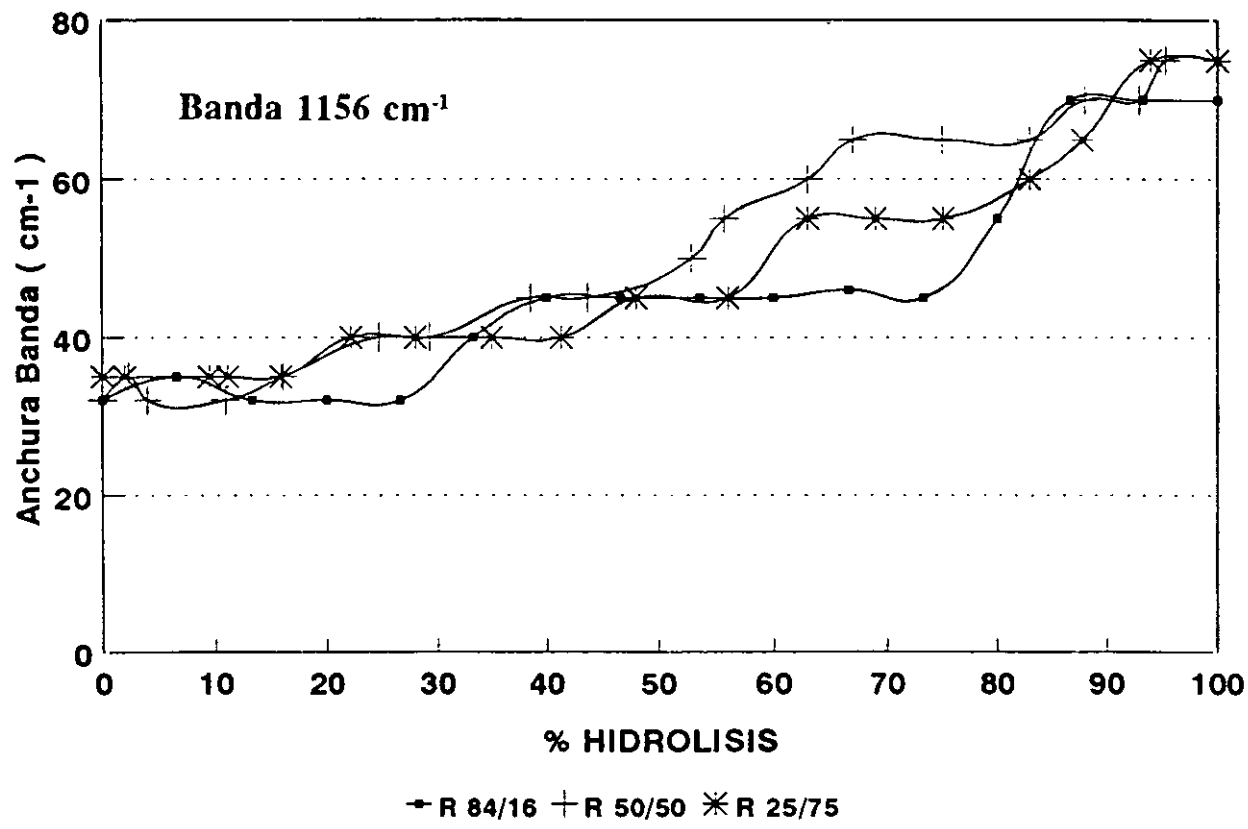


Figura 109.- Evolución de la anchura media de la banda situada a 1156 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

El aumento en la anchura media de la banda es muy similar al comportamiento que ocurre con el área integrada de la misma. En la relación 84/16 se observan dos incrementos sustanciales, el primero de ellos sobre el 30%, antes se mantenía prácticamente constante, y otro a partir del 75% hasta la finalización. Entre el 30% y el 70% la anchura asciende lentamente, período donde se encuentran en competencia los fenómenos de hidrólisis y policondensación. El aumento de anchura que sufre la banda a partir del 75% implica una mayor polimerización y cuando es suficiente se produce la gelificación de la muestra.

Las relaciones 50/50 y 25/75 presentan la tendencia en la anchura media muy similar aumentando notablemente en los momentos finales del proceso que es cuando se produce la gelificación de ambas muestras.

En la figura 110 se muestra la tendencia de la banda situada a 1098 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión asimétrica C-O de TEOS.

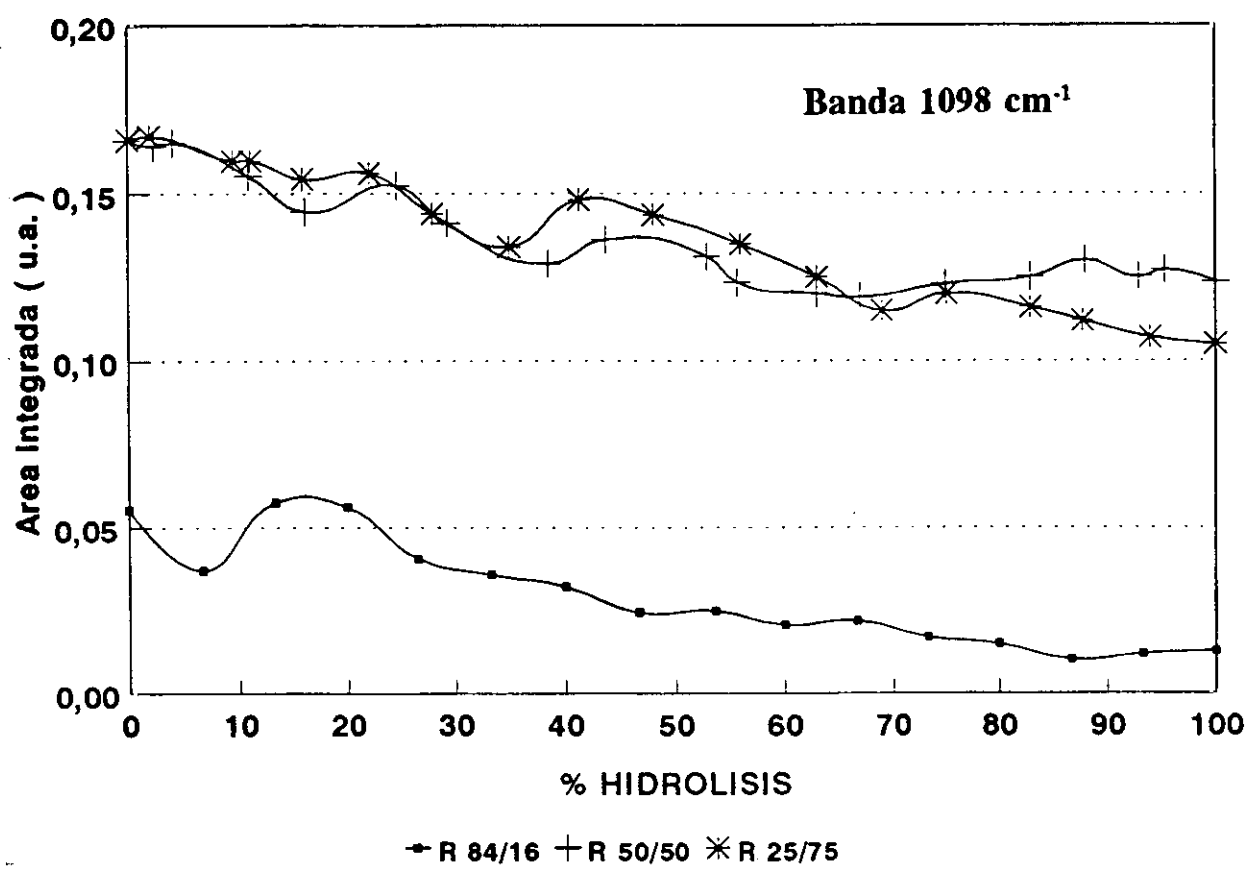


Figura 110.- Evolución de la banda situada a 1098 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

Esta banda, sigue una tendencia totalmente similar a la banda de 1168 cm^{-1} , puesto que como consecuencia de la ruptura de los enlaces O-C del TEOS se produce la eliminación del balanceo del grupo CH_3 . Así, la tendencia es a disminuir drásticamente hasta que prácticamente, para el 60%, la banda se anula. Al igual sucede con las relaciones 50/50 y 25/75. En la relación 50/50 la tendencia es a disminuir lentamente hasta el 50% del tiempo necesario para la gelificación y a partir del cual, hasta la finalización, se mantiene prácticamente constante, lo que implica la presencia de TEOS sin hidrolizar en la muestra.

La relación 25/75 presenta también la misma tendencia, a disminuir lentamente hasta aproximadamente el 30% y a partir de aquí la disminución, se hace más acusada, indicando que se produce una mayor hidrólisis del TEOS.

La banda situada a 1083 cm^{-1} no se estudio por ser una mezcla de bandas de todos los compuestos presentes en las muestras lo que hace difícil ver su desarrollo.

En la figura 111 se muestra la evolución de la banda situada a 1076 cm^{-1} correspondiente a la componente TO de la vibración de tensión Si-O-Si. Debido a la proximidad existente entre esta banda y las de etanol y propanol, hace difícil su estudio, aunque para las tres composiciones presenta tendencia análoga a la de la banda situada a 1156 cm^{-1} .

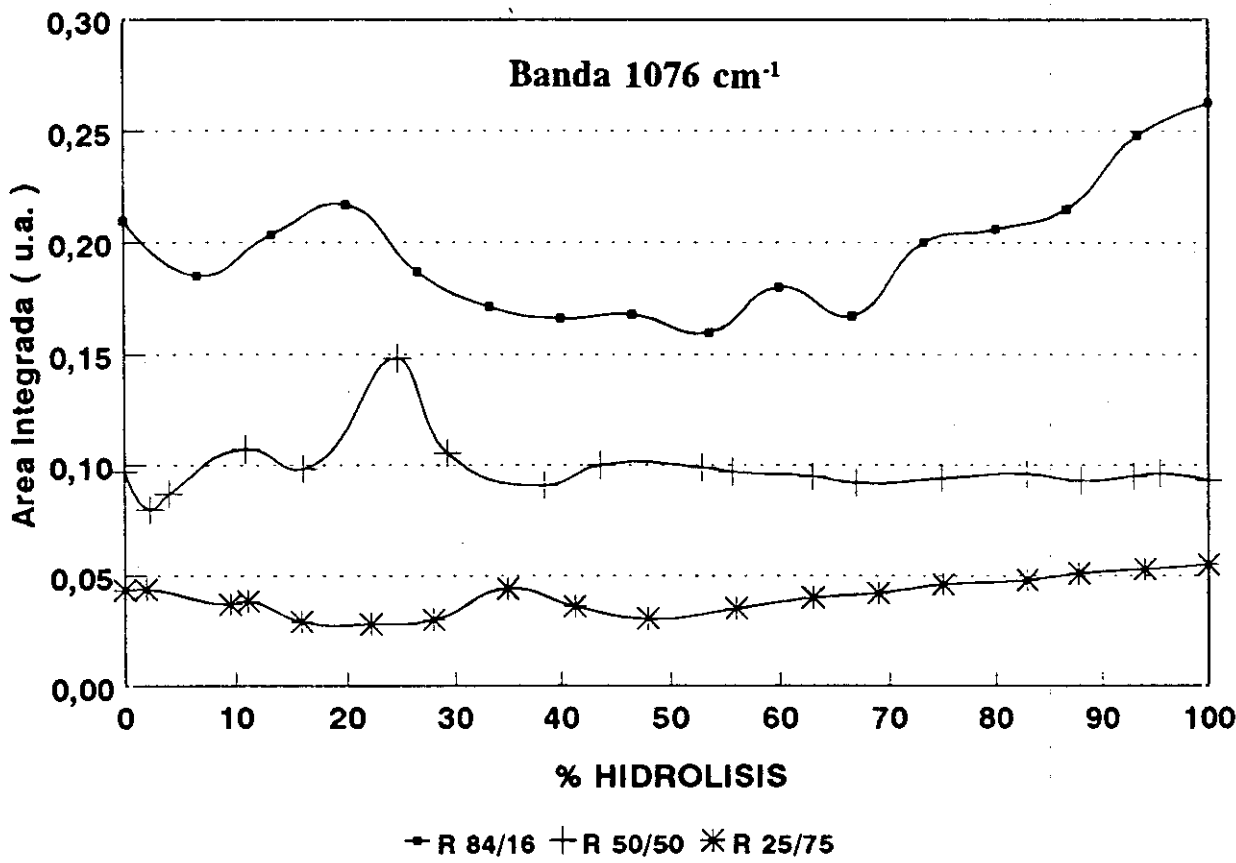


Figura 111.- Evolución de la banda situada a 1076 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

Se observa como para la relación 84/16 aumenta rápidamente su intensidad al final del proceso, por un mayor número de enlaces Si-O-Si. La relación 50/50 presenta un aumento inicial para posteriormente estabilizarse, mientras que la relación 25/75 el mayor incremento se produce a partir del 50% del tiempo necesario para la gelificación.

En la figura 112 se muestra la evolución presentada por la anchura media de la banda durante el proceso de polimerización. Como puede observarse, para las tres composiciones, la banda mantiene su anchura media estable hasta el 80% del tiempo total. Posteriormente, la banda aumenta considerablemente en anchura como producto de la policondensación de los grupos Si-OH preferentemente. La anchura aumenta más para la relación de mayor contenido inicial en TEOS. Sin embargo, para las relaciones 50/50 y 25/75, aunque también aumenta la anchura, no lo hace tan acusadamente como en la relación 84/16.

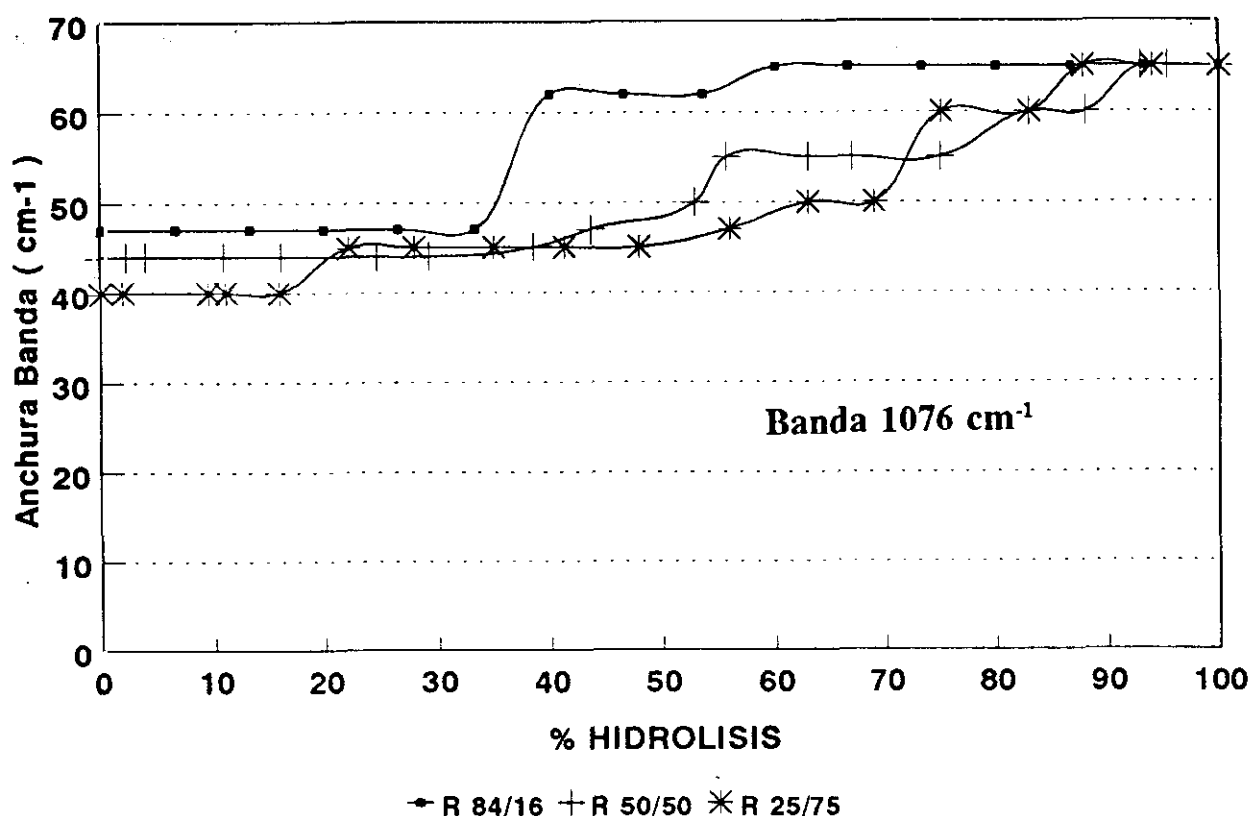


Figura 112.- Evolución de la anchura media de la banda situada a 1076 cm⁻¹ para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

En la figura 113 se muestra la tendencia de la banda situada a 1049 cm^{-1} correspondiente únicamente al etanol.

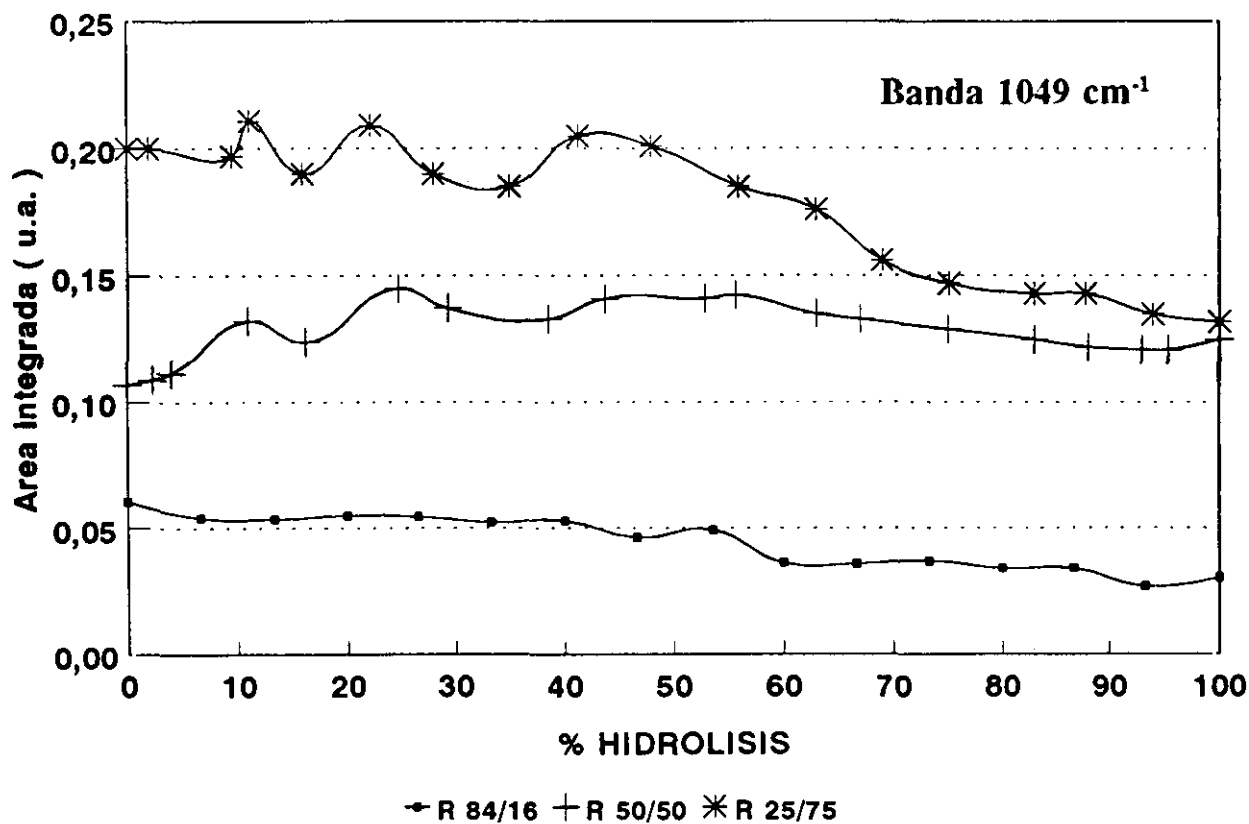


Figura 113.- Evolución de la banda situada a 1049 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

La evolución que presenta esta banda, para la relación 84/16, es a disminuir durante todo el proceso de hidrólisis, indicando que este compuesto se está evaporando de la disolución. Sin embargo, la relación 50/50 muestra inicialmente una tendencia totalmente contraria puesto que aumenta el área integrada. Como se comentó anteriormente la hidrólisis del TEOS se produce mediante la ruptura de los enlaces O-C y la consiguiente generación de etanol, de ahí su aumento inicial. A partir del 30% la tendencia de la banda es a disminuir lentamente por la evaporación del mismo. En la relación 25/75 al haber tan pequeña concentración de etanol el seguimiento se hace difícil pero la banda parece permanecer constante hasta la mitad del proceso para luego decrecer ligeramente debido a la evaporación.

En la figura 114 se muestra la evolución de la banda situada a 1000 cm^{-1} . Esta banda es muy importante porque no la posee ninguna de las materias primas utilizadas. Por tanto, esta nueva banda es atribuida a la formación del enlace Si-O-Zr. Se observa como la intensidad de

la misma se incrementa a medida que aumenta el contenido en TPOZ en la muestra inicial.

La tendencia que muestra esta banda para la relación 84/16 es a mantenerse constante durante el proceso de hidrólisis, lo que implica que los enlaces Si-O-Zr se han formado durante el período de adición. En la relación 50/50 esta banda tiende a aumentar hasta el 50%, lo que es producto de la hidrólisis del TEOS que se encontraba sin reaccionar. La tendencia es totalmente inversa a la de la banda de 1169 cm^{-1} , es decir, a medida que se hidroliza el TEOS se van formando más enlaces Si-O-Zr. A partir del 50% la banda tiende a permanecer prácticamente constante, lo que implica que el TEOS no se hidroliza y no se forman nuevos enlaces.

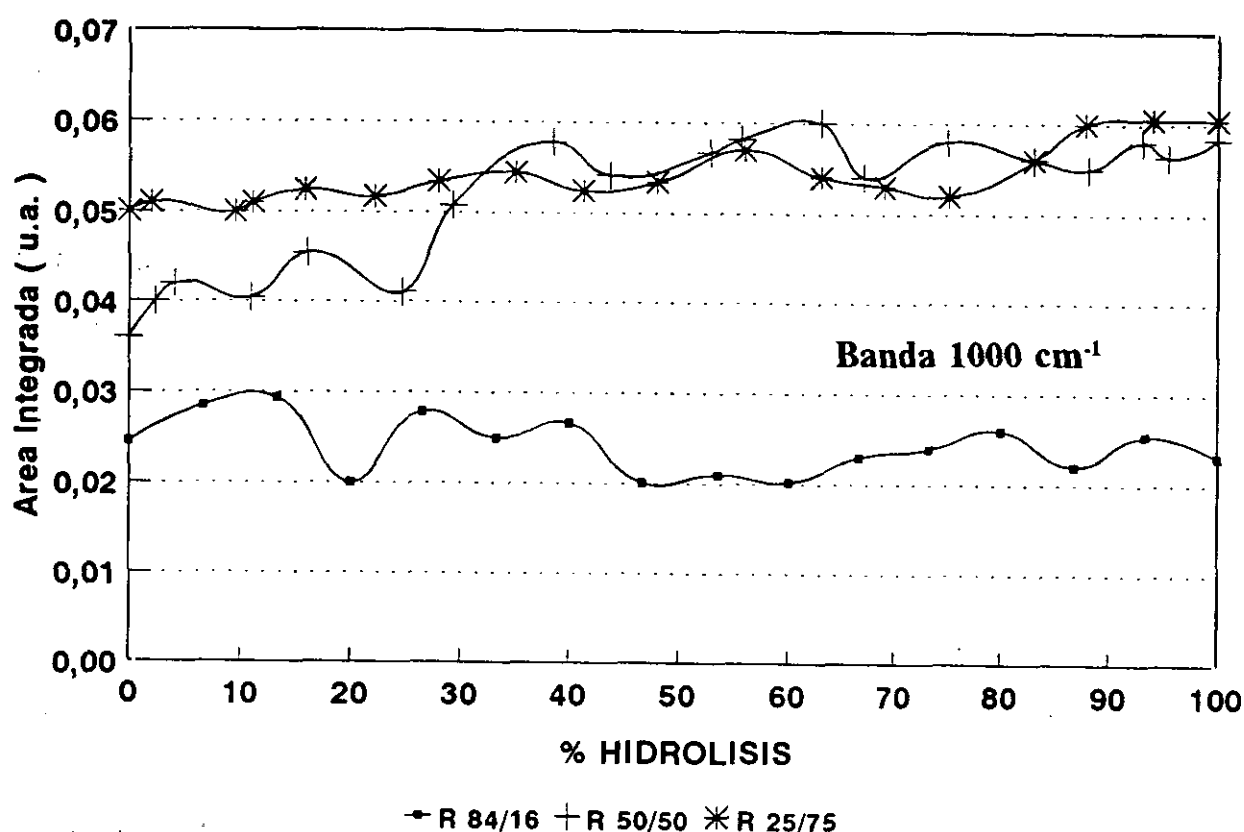


Figura 114.- Evolución de la banda situada a 1000 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

En la relación 25/75 se observa como dicha banda se mantiene prácticamente constante, debido a la baja concentración de TEOS existente en el medio, el cual será el que determine su comportamiento. Sin embargo, al final del mismo se aprecia un ligero incremento en el área

integrada producto de la hidrólisis del TEOS y su posterior condensación con grupos Zr-OH.

En la figura 115 se muestra la tendencia de la banda situada a 983 cm^{-1} correspondiente únicamente al propanol. Como puede comprobarse, a medida que aumenta la relación TEOS/TPOZ aumenta el área de esta banda.

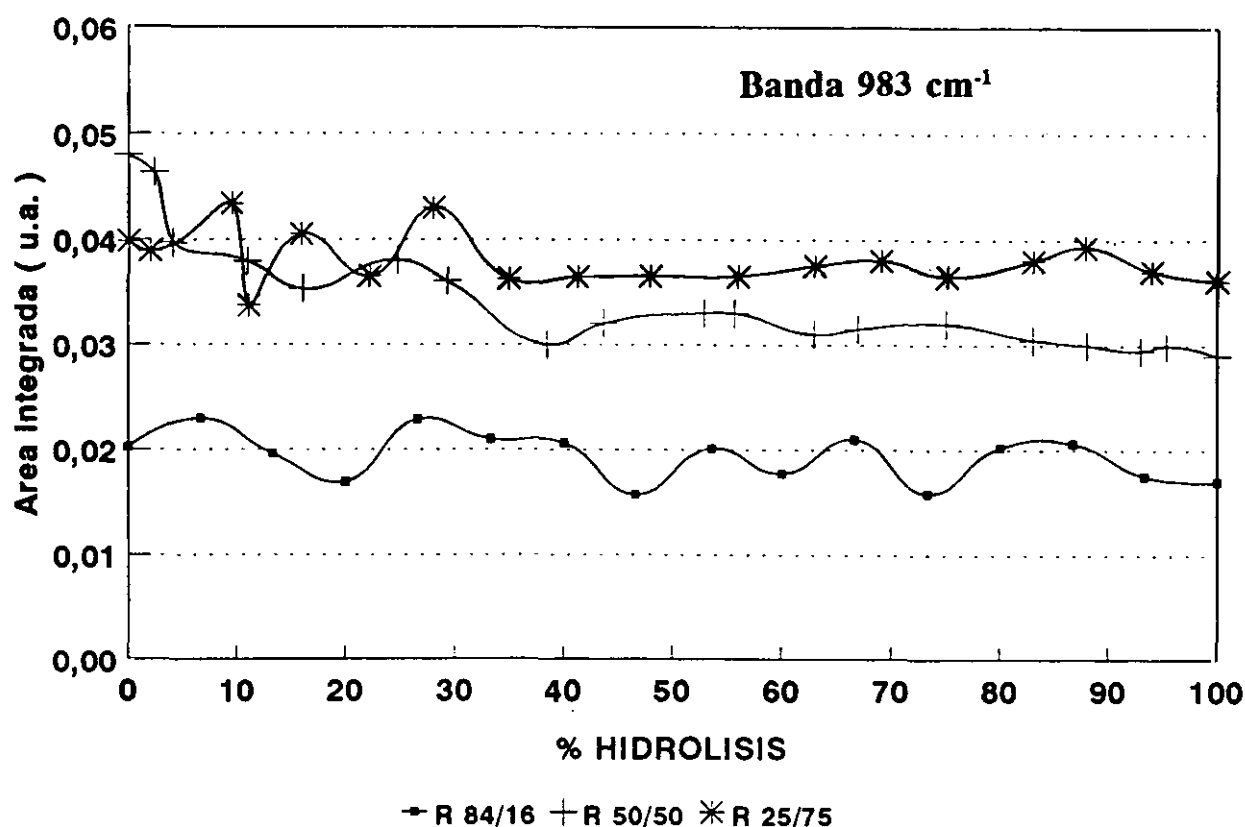


Figura 115.- Evolución de la banda situada a 983 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

La evolución que presenta dicha banda, para las tres relaciones molares, es muy similar aunque, para la relación 84/16, se hace difícil de seguir por su pequeña concentración. De todas formas, todas las relaciones molares muestran como la banda decrece progresivamente, lo que indica que el propanol se está evaporando del medio y que la hidrólisis del TPOZ ha sido total, puesto que este es el único compuesto que puede generar propanol en el medio por ruptura de los enlaces Zr-O-C.

En la figura 116 se muestra la tendencia de la banda situada a 970 cm^{-1} que tiene una **doble asignación**. Por una parte es debida al balanceo del grupo CH_3 del TEOS y por otra a la vibración Si-O de los grupos Si-OH no puentes. Por tanto, esta banda inicialmente debe seguir la misma tendencia que la banda de 1168 cm^{-1} siendo esto lo que sucede para la relación 84/16,

donde se observa como la disminución en la intensidad se hace acusada, pero a partir del 30% y hasta el 60% la banda se mantiene prácticamente constante, lo que implica que en el área total contribuyen las dos especies. A partir del 60% y hasta la finalización del proceso la banda aumenta ligeramente y, por lo tanto, al haberse producido la hidrólisis total del TEOS el aumento del área que es ahora debida únicamente a la generación de grupos Si-OH.

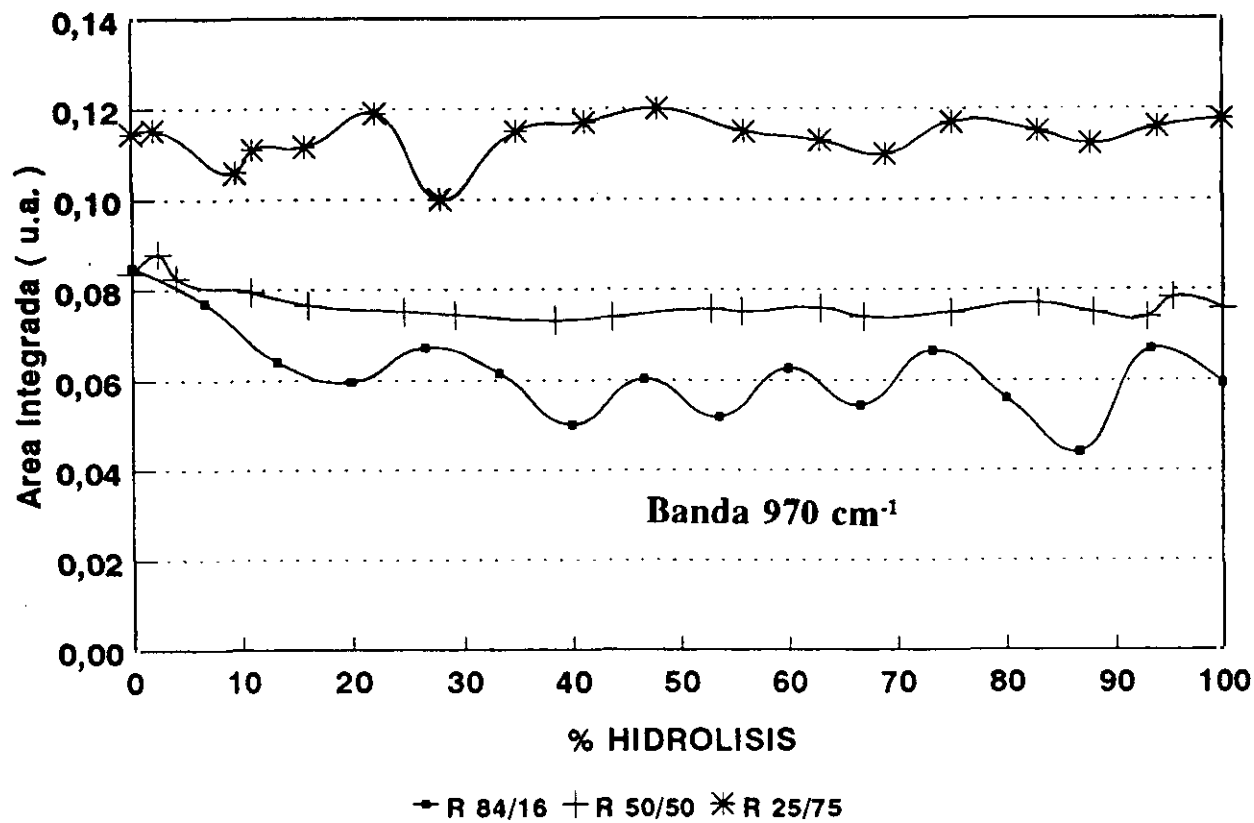


Figura 116.- Evolución de la banda situada a 970 cm⁻¹ para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

La relación 50/50 muestra inicialmente un decrecimiento hasta aproximadamente el 40-50%, debido a la hidrólisis del TEOS. Sin embargo, esta banda se mantiene prácticamente constante hasta el final lo que implica que no continua hidrolizándose el TEOS y la banda será debida a las contribuciones de los grupos Si-OH y así como del TEOS. La tendencia de la banda viene a confirmar lo ya comentado anteriormente: el TEOS no se hidroliza totalmente.

La relación 25/75 presenta una tendencia prácticamente constante, lo que es debido a la **baja concentración de TEOS. Además, existe un factor adicional y es que el hidróxido de zirconio** formado posee una alta absorción infrarroja la cual se inicia aproximadamente en esta zona y, por lo tanto, esta banda vendrá también influenciada por la presencia del precipitado

de hidróxido de zirconio

Mediante la técnica de deconvolución gaussiana se ha podido comparar lo comentado en el estudio de los espectros infrarrojos. Así, por ejemplo en lo que respecta a la hidrólisis del TEOS, para la relación 50/50, mediante el estudio de las bandas situadas a 1168 y 970 cm^{-1} que se corresponden con las vibraciones del radical orgánico, se ha demostrado como la molécula de TEOS no llega a la hidrólisis totalmente durante el período comprendido entre el final de la adición y la gelificación de la muestra. Este resultado indica que únicamente el TEOS se hidroliza lo suficiente como para producir dicha gelificación, mientras que el TEOS remanente terminará de hidrolizarse probablemente durante el proceso de secado. Sin embargo, en las relaciones 84/16 y 25/75 se produce la práctica totalidad de la hidrólisis del TEOS.

Por otra parte, se ha observado el crecimiento en anchura de las bandas correspondientes a las tensiones asimétricas Si-O-Si indicando que dicha anchura está totalmente relacionada con la polimerización de los grupos Si-OH generando una estructura tridimensional que produce la gelificación.

Por último, se ha observado la formación de una nueva banda situada sobre los 1000 cm^{-1} asignada a la vibración Si-O-Zr y que no se observaba en los espectros infrarrojos debido a su baja intensidad. Estos enlaces se forman en pequeña proporción puesto que la tendencia principal del TPOZ es a precipitar como hidróxido de zirconio, ahora bien, en suficiente cantidad como para poder ser detectados mediante la deconvolución gaussiana.

ZONA DE ANÁLISIS: $850\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

En esta zona de análisis las bandas principales correspondientes a la hidrólisis del TEOS son las situadas a 813 , 792 y 473 cm^{-1} . Sin embargo, dicha hidrólisis y polimerización da lugar a la formación de una banda situada entre los $790\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión simétrica Si-O-Si. Por su parte, el TPOZ como se comentó en el estudio de la adición, precipita produciéndose las mayores absorciones en esta zona pero únicamente son apreciables cuando la solución está "gelificada", es decir, cuando en la realización del espectro infrarrojo entra a formar parte, dicho precipitado, como componente mayoritario. De todas formas estas vibraciones son difíciles de observar mostrándose únicamente cuando la muestra está en estado sólido. De ahí que la relación 25/75 presente el espectro infrarrojo típico del propanol. Por su parte, las vibraciones correspondientes al TEOS prácticamente no se observan en esta última relación debido a su baja concentración.

En la figura 117 se muestra la evolución que presenta la banda situada a 813 cm^{-1} correspondiente al balanceo del grupo CH_2 del TEOS.

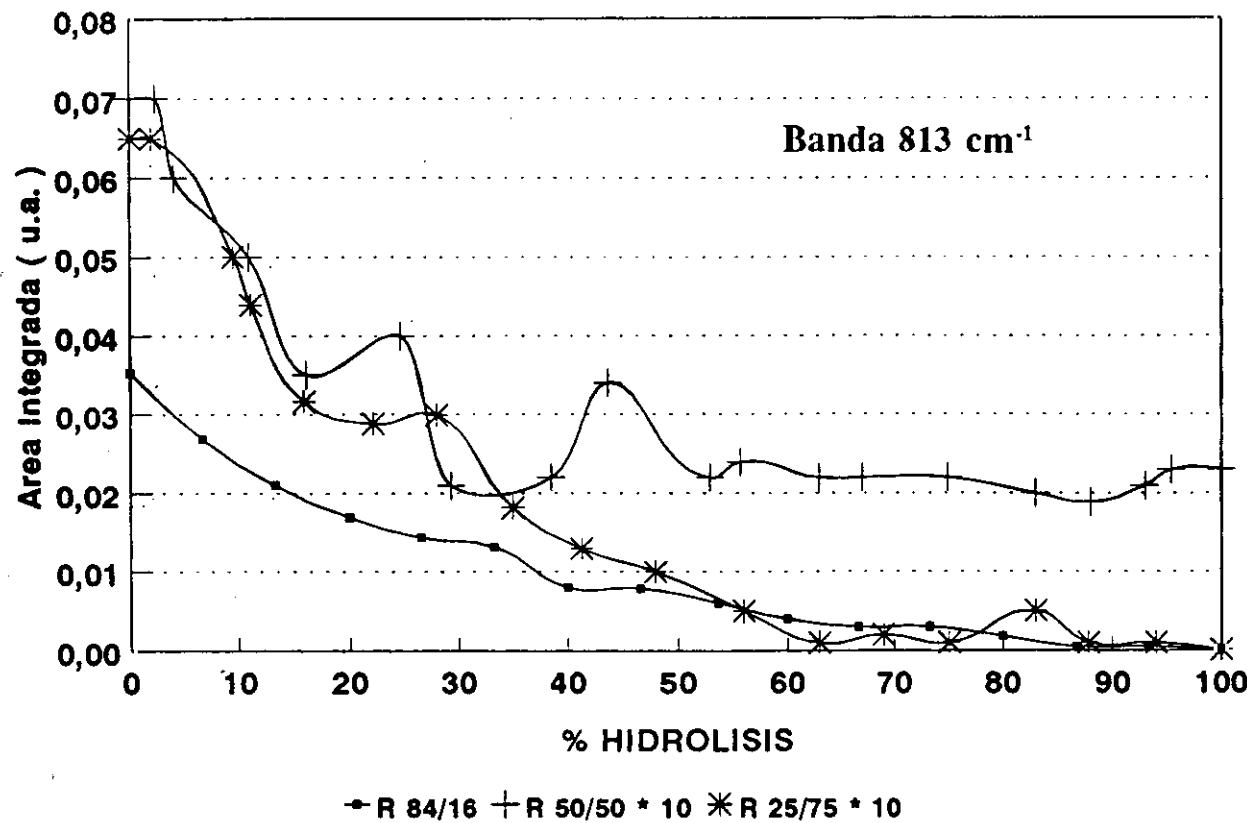


Figura 117.- Evolución de la banda situada a 813 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

La tendencia que muestra esta banda para la relación 84/16 es muy similar a la de la banda situada a 1171 cm^{-1} puesto que ésta última es la vibración de balanceo del grupo CH_2 . La banda tiende a decrecer progresivamente a lo largo del período de hidrólisis hasta el 50-60% donde desaparece, indicando la hidrólisis total del TEOS. Por su parte, la relación 50/50 muestra también un decrecimiento inicial pronunciado pero se observa como la banda se mantiene constante a partir del 20-30% del tiempo total. Por tanto no se hidroliza más TEOS, permaneciendo en el producto final. En el caso de la relación 25/75 dicha banda es de muy baja intensidad y, por lo tanto, es difícil ver su evolución, pero aproximadamente se observa como disminuye su intensidad progresivamente anulándose alrededor del 50% del tiempo total para gelificación.

En la figura 118 se muestra la tendencia de la banda situada a 790 cm^{-1} correspondiente también al modo de balanceo del grupos CH_2 del TEOS. Sin embargo, esta banda también se

asigna a la vibración de tensión simétrica Si-O-Si que implica que siempre permanecerá en los compuestos. Como consecuencia de esta doble asignación, esta banda, para la relación 84/16, presenta una tendencia muy similar a la de la situada a 813 cm^{-1} , hasta aproximadamente el 60% del tiempo total y, a partir de ahí, comienza a aumentar ligeramente debido a la contribución de la vibración de tensión simétrica Si-O-Si. A la vez que aumenta la intensidad aumenta la anchura media, lo que es originado por el proceso de policondensación.

Esta banda para la relación 50/50, presenta un decrecimiento inicial muy acusado hasta el 50% como producto de la hidrólisis del TEOS, sin embargo, a diferencia de la relación 84/16, la banda mantiene su intensidad hasta el final del proceso indicando que el TEOS no se hidroliza totalmente. Al final, la banda total será la suma de las contribuciones producidas por las condensaciones de los grupos Si-OH y del TEOS sin hidrolizar.

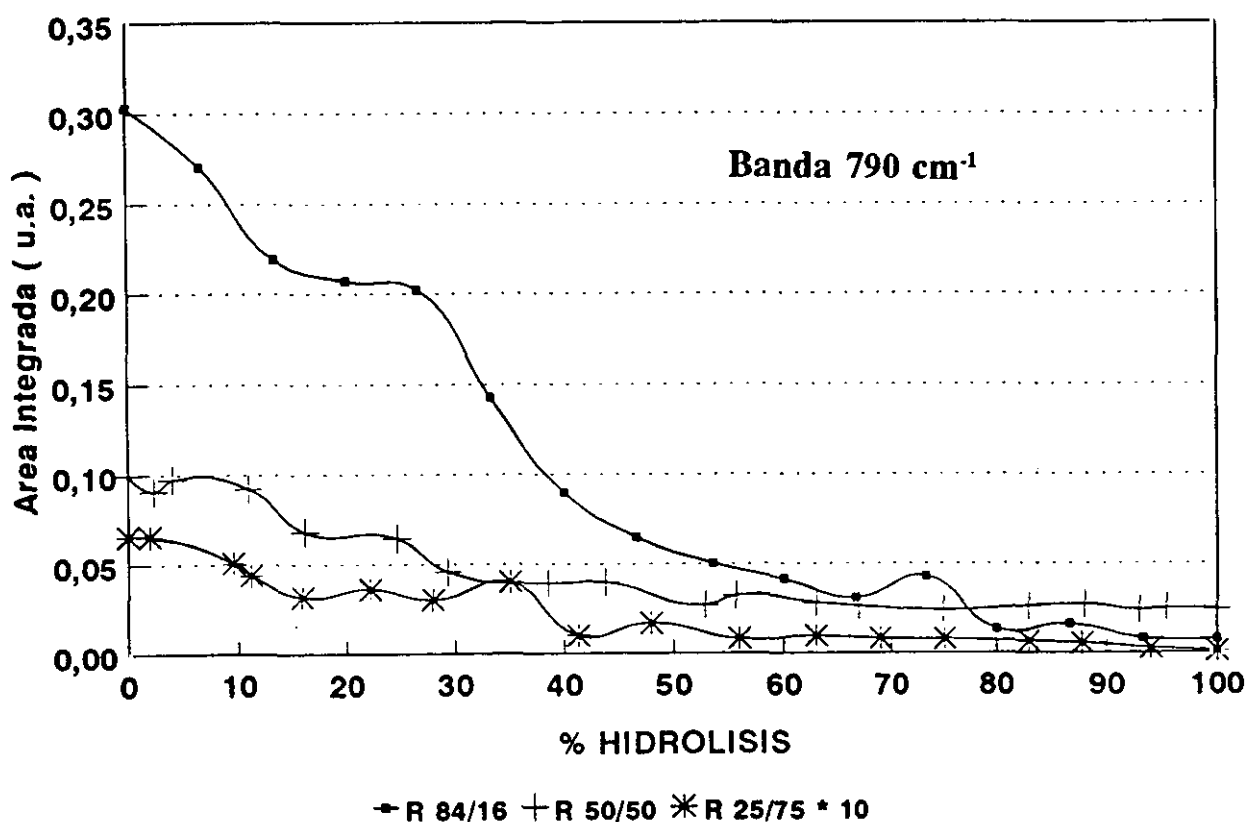


Figura 118.- Evolución de la banda situada a 790 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

En la relación 25/75 esta banda posee una muy pequeña intensidad. Sin embargo se observa como la banda disminuye progresivamente, adquiriendo el valor mínimo aproximadamente sobre el 50% del tiempo necesario para la gelificación. A partir de este

tiempo y hasta el final del proceso, la banda se mantiene constante, indicando que dicha contribución es la efectuada por los grupos Si-O-Si que dan origen a la gelificación de la muestra.

En la figura 119 se muestra la evolución de la banda situada a 700 cm^{-1} y que es originada por el etanol.

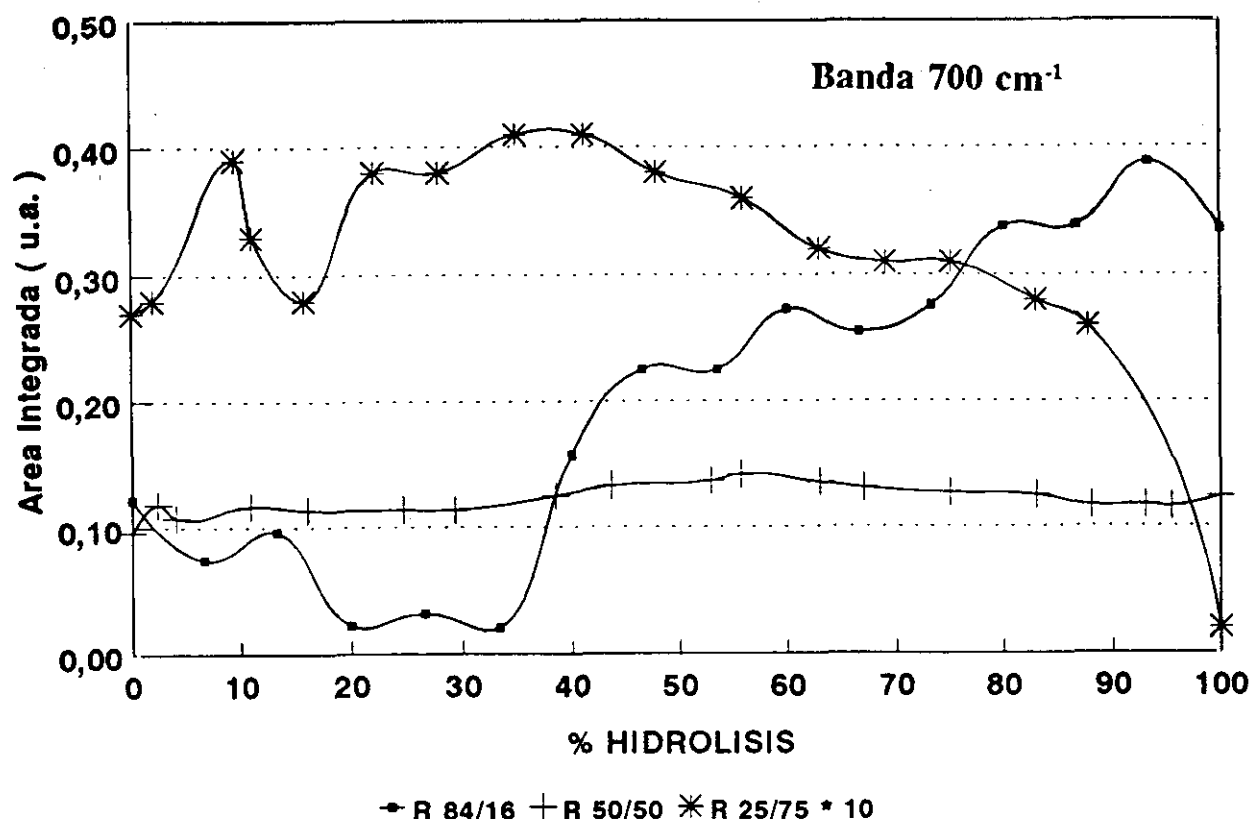


Figura 119.- Evolución de la banda situada a 700 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

En la relación 84/16 se observa como la banda aumenta rápidamente hasta el 50% para luego incrementarse levemente hasta la gelificación. Este rápido crecimiento es consecuencia de la hidrólisis que sufre el TEOS debido a que su reacción con el agua es lenta. A partir del 50% la banda mantiene prácticamente su área y al final del proceso desciende ligeramente. Por tanto, cuando gelifica la muestra prácticamente no se ha evaporado nada de etanol, el cual se eliminará durante el proceso de secado.

En la relación 50/50 esta banda presenta un ligero aumento inicial, producto de la hidrólisis del TEOS hasta el 50% del tiempo total, momento en el que comienza a disminuir debido a su evaporación. No sigue la misma tendencia que en la relación 84/16 indicando que

no todo el TEOS se hidroliza.

En la relación 25/75 esta banda tiene muy poca intensidad mostrando como aumenta ligeramente hasta aproximadamente el 20-30% posteriormente se mantiene constante y luego disminuye al finalizar el proceso.

La disminución que sufre la banda en las relaciones 50/50 y 25/75 al finalizar el proceso implica que la gelificación se produce preferentemente cuando se evaporan los alcoholes, mientras que en la relación 84/16, debido a su alto contenido en TEOS, no influye decisivamente.

En la figura 120 se muestra la tendencia de la banda situada a 650 cm^{-1} y que es atribuida al propanol.

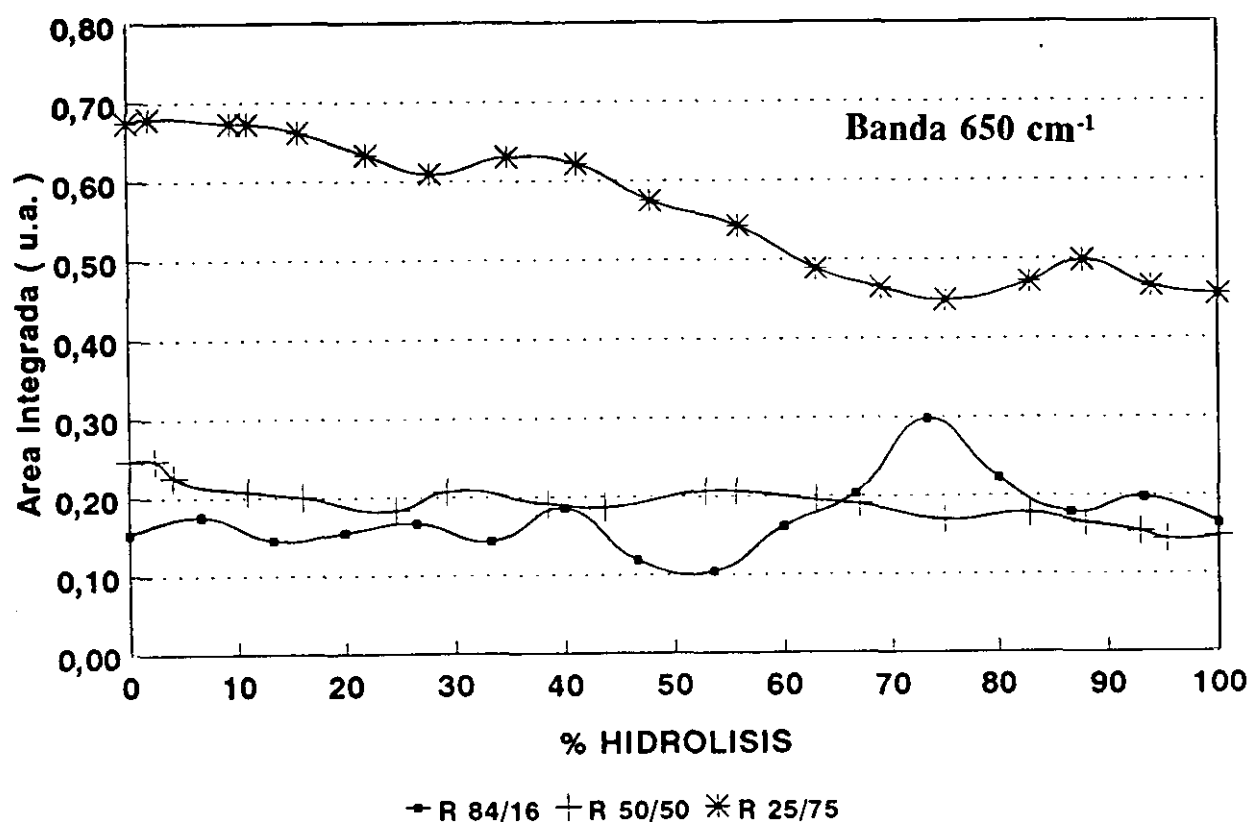


Figura 120.- Evolución de la banda situada a 650 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

Debido a la baja proporción de este compuesto en la relación 84/16, la tendencia que presenta es oscilante puesto que depende estrechamente, al ser minoritario, de la cantidad de muestra utilizada en la determinación de su espectro infrarrojo. Sin embargo, tanto para la relación 50/50 como para la 25/75 presenta la misma tendencia descendiendo su intensidad

desde el comienzo del proceso de hidrólisis. Esto indica que el propanol se está evaporando continuamente de la disolución y por tanto, el TPOZ se ha hidrolizado totalmente, ya que es el único compuesto que puede generar propanol al medio.

Existe otra banda de gran intensidad situada a 530 cm^{-1} correspondiente al etanol que sigue la misma tendencia que la banda situada a 700 cm^{-1} con lo cual no se pasará a comentar.

En la figura 121 se muestra la tendencia de la banda situada a 512 cm^{-1} que es la más intensa en los espectros correspondientes a la hidrólisis del TPOZ comentado anteriormente.

Esta banda no se aprecia en la relación 84/16 debido a la baja proporción del mismo.

En la relación 50/50 se observa como esta banda se mantiene constante hasta el 30% del tiempo total, mientras que la relación 25/75 esta estabilidad alcanza el 40% de dicho tiempo. A partir de estos valores la banda asciende rápidamente en intensidad. Este incremento no es motivado por un aumento de los enlaces Zr-O-Zr sino más bien de un aumento en la concentración de la muestra a consecuencia de la evaporación de los alcoholes principalmente.

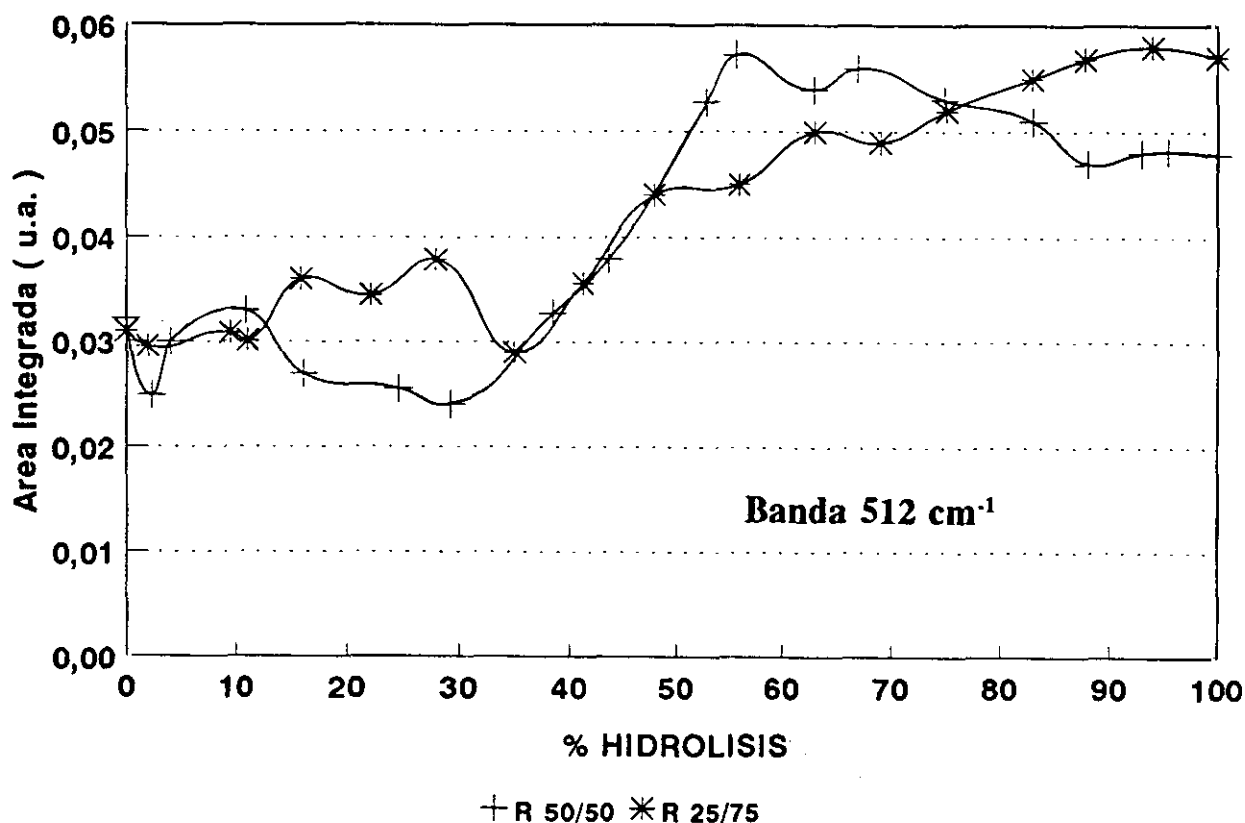


Figura 121.- Evolución de la banda situada a 512 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

En la figura 122 se muestra la tendencia de la banda situada a 474 cm^{-1} correspondiente a la deformación O-C-C del TEOS. A su vez esta banda está también asignada a la vibración de deformación del enlace O-Si-O, lo que implica que la banda no tendrá una tendencia muy definida ya que dependerá del proceso de policondensación. Así, en la relación 84/16 se observa como la banda tiene una evolución decreciente en todo momento, sin llegar a anularse incluso en la gelificación. Este valor que posee esta banda al final del proceso es la contribución a la misma por parte de los enlaces O-Si-O. La relación 50/50 presenta inicialmente una tendencia decreciente hasta el 30% del tiempo total, indicando que se está hidrolizando el TEOS. Posteriormente la banda aumenta su área integrada como consecuencia de la formación de enlaces O-Si-O. Posteriormente la banda aumenta su área integrada como consecuencia de la formación de enlaces O-Si-O.

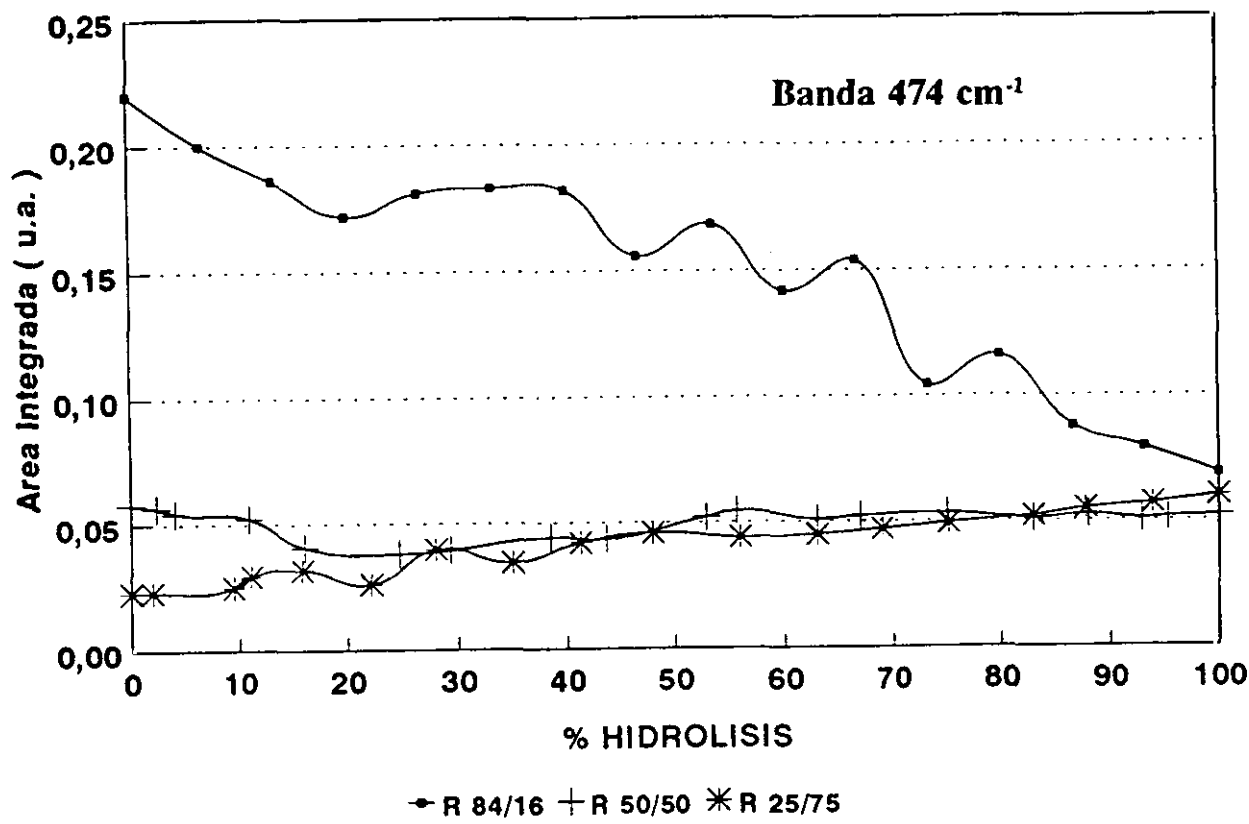


Figura 122.- Evolución de la banda situada a 474 cm^{-1} para las tres relaciones estudiadas durante la etapa de gelificación.

Según el desarrollo mostrado todo parece indicar que las deformaciones del enlace O-C-C del TEOS se mantienen a partir del 30% del tiempo total hasta el final del proceso.

Esta banda se mantiene constante desde el 50% hasta el final del tiempo necesario para la gelificación completa y por tanto no se produce la hidrólisis del TEOS, y en consecuencia, no se forman nuevos enlaces Si-O-Si que hagan incrementar el área de la banda, y el TEOS restante es el que quedará en la muestra gelificada durante el proceso de secado, como se verá en el próximo capítulo.

Por su parte, la relación 25/75 presenta en todo momento una tendencia creciente, es decir, se están formando enlaces Si-O-Si preferentemente, aunque esto no implica que también se esté hidrolizando el TEOS.

Para finalizar con esta zona únicamente comentar que la tendencia que presentan las bandas del TEOS corroboran lo comentado en la zona de $1200-850\text{ cm}^{-1}$, mostrándose como el TEOS en la relación 50/50 no se hidroliza en su totalidad sino que permanece en la muestra gelificada, probablemente en el interior de las partículas de hidróxido de zirconio precipitado, las cuales impiden su hidrólisis.

IV.3.- ETAPA DE SECADO.

INTRODUCCIÓN.

Una vez finalizado el proceso de hidrólisis y policondensación se obtiene, para todas las muestras, un gel en masa, excepto la obtenida a partir de TPOZ que da lugar a un precipitado. El proceso de secado consistió en tratar todas estas muestras a la temperatura de 50°C, determinando la pérdida en peso cada cierto intervalo de tiempo. Como consecuencia de la utilización de alcoholes y agua en el proceso sol-gel estos compuestos quedan en su mayor parte retenidos por el gel, los cuales son evacuados durante el proceso de secado. Cada vez que se determinó la pérdida en peso se realizaron, a cada muestra, análisis mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja y Calorimetría Diferencial de Barrido, (D.S.C.). Así, mediante la técnica de infrarrojo se podrá observar como se modifican ciertas bandas y mediante la técnica de DSC se podrán observar los picos generados tanto por los alcoholes como el agua y su evolución, en base a la pérdida en peso.

IV.3.1.- PERDIDA EN PESO EN LA ETAPA DE SECADO.

El proceso de secado fue el mismo para todas las muestras. Dichas muestras se introducen en un recipiente de plástico, tapado, con unos orificios pequeños por donde se eliminan los compuestos volátiles. Las muestras se mantienen a la temperatura de 50°C durante aproximadamente 20 días, tiempo necesario para no mostrar una mayor pérdida en peso en todas ellas.

En la Tabla XX se exponen las pérdidas en peso totales para cada una de las muestras.

TABLA XX
Pérdida en peso de las diferentes relaciones sílice/zircona
durante la etapa de secado.

Muestra	SiO ₂	84/16	50/50	25/75	ZrO ₂
% P.Peso	86,30	84,51	73,15	67,82	55,92

Como puede comprobarse, la muestra que posee una mayor pérdida en peso es la obtenida a partir de únicamente TEOS, es decir, gel de sílice, y a medida que aumenta el contenido en TPOZ dicha pérdida va siendo cada vez menor, siendo la correspondiente al precipitado de zircona la muestra que menor pérdida presenta. Este hecho es debido al

diferente proceso de gelificación de los compuestos de partida. Mientras que el TEOS gelifica en masa, de forma que, todos los productos adicionados así como los generados, agua y alcohol, quedan ocluidos dentro de la estructura gelificada tridimensional, el TPOZ precipita, por lo que cuando se procede a su secado sólo existirá una pequeña cantidad de agua y alcohol, que debe permanecer en el interior o alrededor de las partículas. Por tanto, mientras que en el gel obtenido a partir de TEOS hay que eliminar una gran cantidad de productos, en el precipitado obtenido a partir de TPOZ estos productos se han evaporado durante los procesos de hidrólisis y policondensación. En este resultado también influye la gran diferencia existente en los tiempos de gelificación. Mientras que el TEOS gelificaba rápidamente, algo más de 1 día, el TPOZ tardaba aproximadamente 18 días, tiempo que es necesario para provocar la evaporación de agua y alcoholes.

Como se comentó anteriormente, la pérdida en peso es menor a medida que aumenta el contenido en TPOZ. En el gel de relación 84/16 esta pérdida es del mismo orden de magnitud que la obtenida para el gel de sílice, mientras que en la relación 25/75 dicha pérdida se aproxima a la correspondiente al precipitado obtenido a partir de TPOZ. A medida que aumenta el contenido en TPOZ en los materiales de partida la cantidad de precipitado es mayor, pudiendo evaporarse de este precipitado, una mayor cantidad, tanto el agua como los alcoholes; así la pérdida en peso total es menor.

En la figura 123 se presenta la gráfica correspondiente a la pérdida en peso que sufren las muestras durante el período de secado. El tiempo de secado, como se ha comentado anteriormente, no es el mismo para todas las muestras pero si próximo, por lo que se ha procedido a normalizar dicho tiempo, de forma que el tiempo 0 coincide con el inicio del proceso y el tiempo 100 corresponde con el final del mismo.

En dicha gráfica se observa como la muestra de gel de sílice pierde paulatinamente peso, (pero de una forma no muy acusada), debido en primer lugar al alto contenido en agua y, en segundo lugar, a la formación de una estructura reticular muy compacta lo que impide que dicho agua, y alcohol, se evapore rápidamente. Este agua se encuentra principalmente en poros.

La pérdida en peso correspondiente a la muestra del precipitado de zircona presenta un hábito que es totalmente diferente al de la muestra de gel de sílice, de forma que al principio del proceso se evapora una mayor cantidad. Esto es debido a que tanto el agua como el alcohol se encuentran en la superficie de las partículas de precipitado. Cuando se ha evaporado totalmente el agua y alcohol superficiales comienzan a evaporarse aquellos que se encuentran en el interior de las partículas y en los poros, lo que hace que se hallen más impedidos, por lo que la pérdida en peso desciende lentamente hasta el final del proceso.

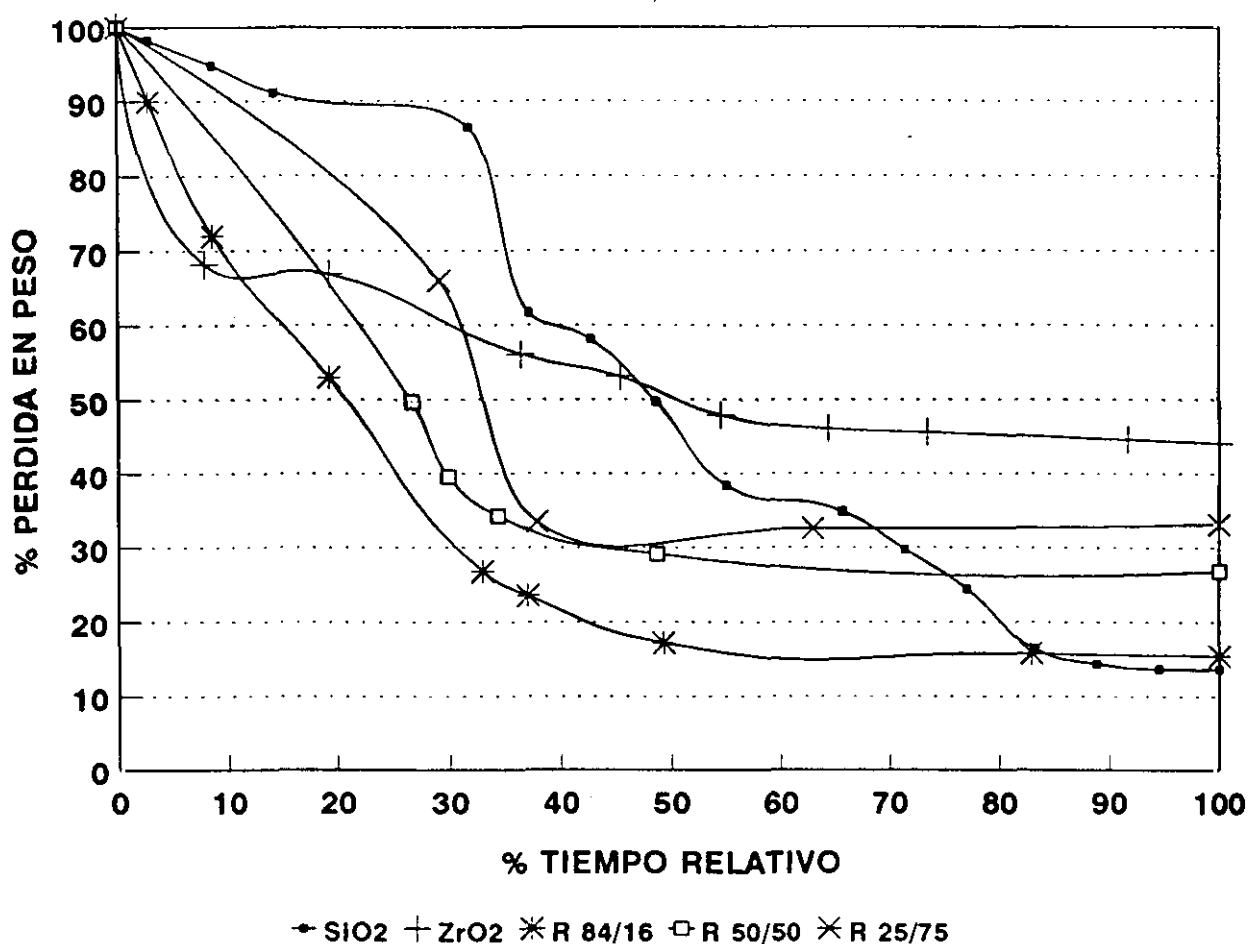


Figura 123.- Pérdida en peso durante la etapa de secado de cada una de las muestras estudiadas.

La tendencia que presenta la pérdida en peso para las relaciones 84/16, 50/50 y 25/75 es prácticamente similar. Dicha pérdida es muy rápida hasta el 30-40% del tiempo total en el cual se evaporan los alcoholes de la estructura que no se encuentra perfectamente formada. A partir del 40%, las muestras han sufrido una gran contracción lo que impide en gran medida que la evaporación continúe y por lo tanto la pérdida en peso se hace menor hasta el final del secado.

IV.3.2.- ESTUDIO MEDIANTE D.S.C. DE LA ETAPA DE SECADO.

Mediante el análisis por DSC llevado a cabo en el proceso de secado se podrá detectar en cierta medida el modo en el cual los compuestos volátiles, ya sea agua o alcohol, se eliminan o bien se pirolizan.

Los registros DSC se obtuvieron, en el proceso de secado en función de la pérdida en peso de la muestra. Así, es posible, en principio, determinar la forma en que se eliminan todos los productos existentes en el interior de la estructura tridimensional originada por la gelificación de las diferentes relaciones molares TEOS/TPOZ.

IV.3.2.1.- ESTUDIO MEDIANTE D.S.C DE LA ETAPA DE SECADO DE UN GEL DE SÍLICE.

El secado en geles de sílice lleva involucrado dos procesos diferentes. El primero de ellos es la evaporación tanto del agua como del alcohol existentes en el interior de la estructura reticular, y el segundo la pirólisis o combustión de los alcoholes así como de los radicales orgánicos que no se hayan hidrolizado. Este último proceso es poco probable debido, principalmente, a la alta relación molar agua-alcóxido utilizada.

En la figura 124 (A, B, C, D, E) se presentan los registros DSC para la muestra de gel de sílice durante todo el proceso de secado.

El registro para la muestra original, figura 124 A, está formado únicamente por un pico ancho comprendido entre 100 y 180°C de carácter endotérmico y es, por lo tanto, debido a un proceso de evaporación. Este pico se encuentra centrado a 150°C. Sin embargo puede observarse como dicho pico posee un hombro a menor temperatura, situado a 140°C. Puesto que los compuestos a eliminar son alcohol y agua, y el agua se encuentra en una mayor proporción, puede decirse que este pequeño hombro es debido principalmente a la evaporación del alcohol, mientras que el segundo y más importante es debido al agua. Además, la temperatura de evaporación del alcohol es más baja que la del agua. Debido a la anchura que presenta no es posible discernir claramente cual es el máximo del mismo.

Posteriormente, una vez finalizado este pico, no se aprecia ningún efecto ni endotérmico ni exotérmico lo cual parece indicar que todo el TEOS se encuentra hidrolizado. La tendencia que presenta esta segunda parte del registro es consecuencia de la línea base del instrumento, no de ningún otro efecto.

El registro correspondiente al 25% de pérdida relativa, figura 124 B, no cambia apreciablemente con respecto al inicial, manteniéndose la temperatura a la que se produce el máximo flujo de calor, es decir, a 150°C. También puede apreciarse ligeramente el hombro

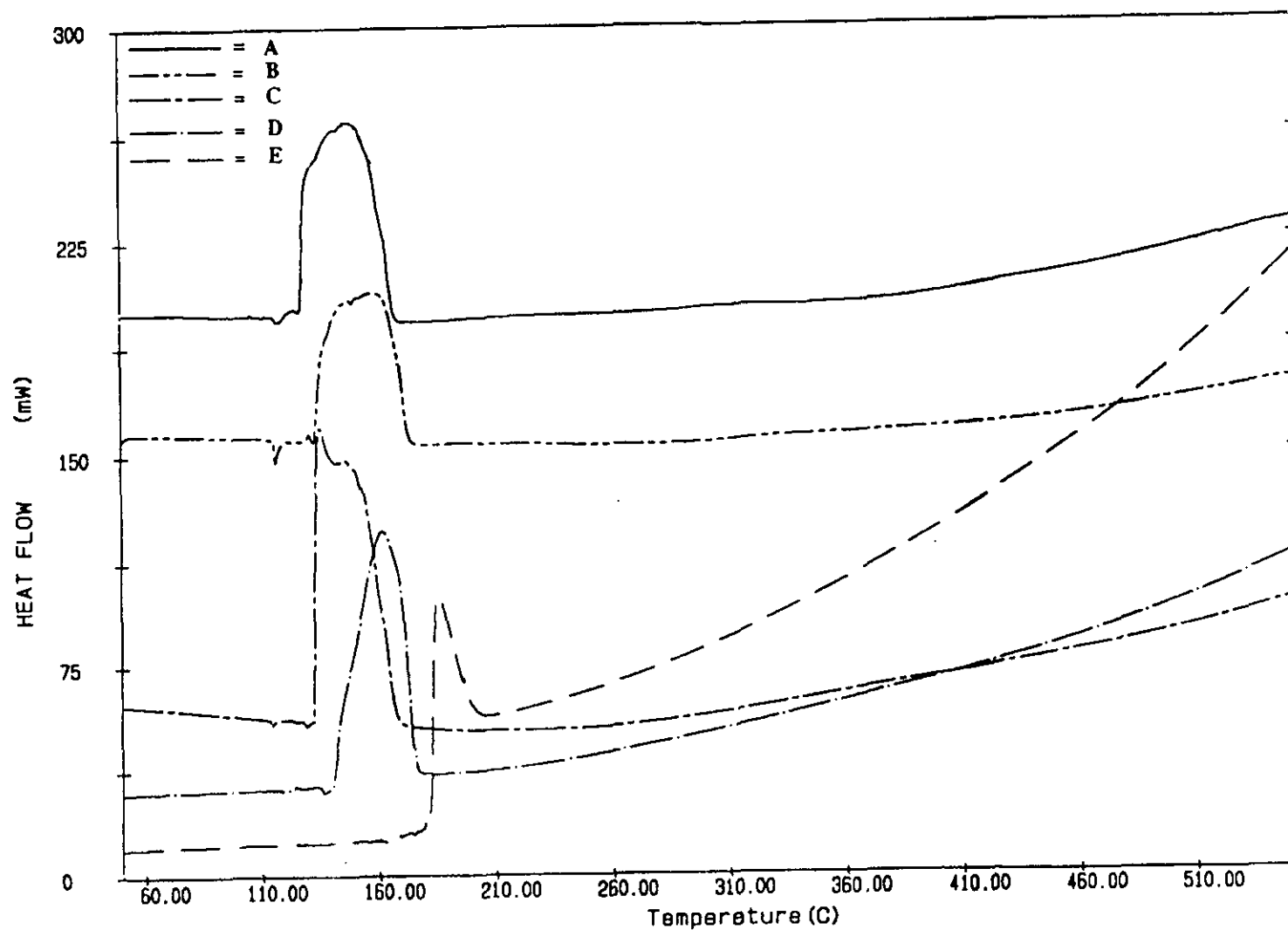


Figura 124.- Calorimetría Diferencial de Barrido para los geles de sílice en la etapa de secado donde: A) original, B) 25%, C) 50%, D) 75% y E) 100% de pérdida en peso relativa.

situado sobre los 135°C correspondiente a los alcoholes. Pero ya cuando la pérdida en peso relativa alcanza el 50%, figura 124 C, la forma del pico cambia bastante. El único pico que aparecía anteriormente se convierte ahora en dos, el primero de ellos situado a 134°C y el segundo a 150°C correspondientes a la evaporación del alcohol y el agua respectivamente.

El registro perteneciente al 75%, figura 124 D, exhibe como característica fundamental un estrechamiento en el intervalo de temperaturas en el cual aparece el pico de evaporación, así como una mayor nitidez en donde se produce el máximo. La temperatura de dicho máximo es ahora de 161°C, es decir se ha desplazado 11°C con respecto a las anteriores muestras. En este registro se sigue observando el pequeño hombro debido a la evaporación del alcohol, a menor temperatura que la del máximo.

Para la muestra seca, figura 124 E, el registro DSC cambia radicalmente. Puede apreciarse el mismo pico situado a 184°C, no apreciándose el correspondiente a los alcoholes.

Todo lo comentado hasta ahora se realiza desde el punto de vista cualitativo. Cuantitativamente, en la figura 125 se muestra la tendencia que presenta el área del pico en función de la pérdida en peso relativa de la muestra. También en la misma figura se expone la variación de la temperatura a la cual se produce el máximo del pico.

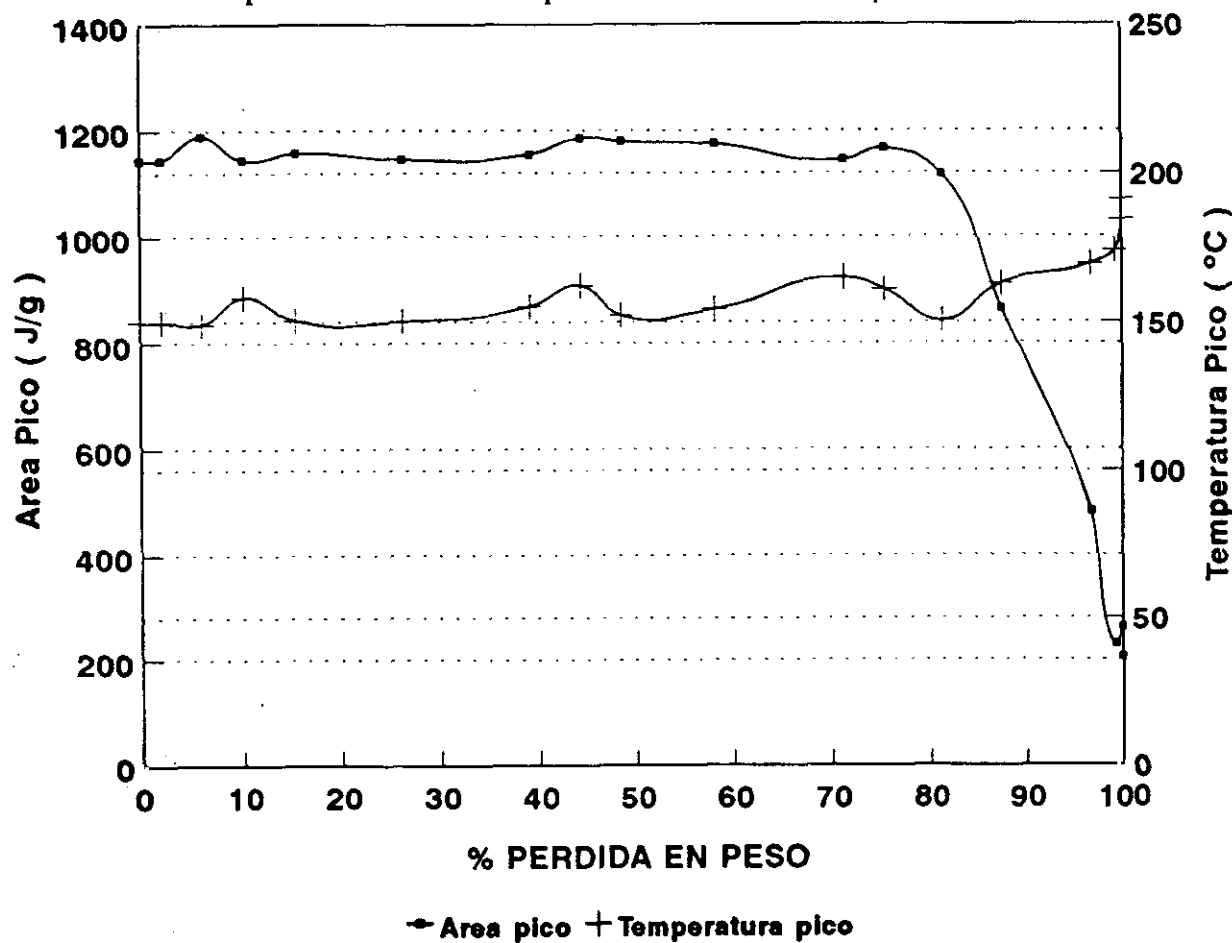


Figura 125.- Evolución del área correspondiente al pico de evaporación de compuestos volátiles así como su temperatura en un gel de sílice.

Como puede observarse, el área del pico se mantiene prácticamente constante durante la mayor parte del proceso de secado. Únicamente comienza a descender a partir del 80% de pérdida en peso relativa hasta el final del proceso de secado. Por tanto, la pérdida en peso que sufre la muestra es debida principalmente a la evaporación de los compuestos volátiles que rodean a la estructura gelificada y no a la que se encuentra ocluida en el interior. Únicamente cuando se han eliminado estos productos superficiales comienza a evaporarse del interior, hecho por el cual el área del pico disminuye. Al final del proceso de secado, el área del pico todavía posee un cierto valor indicando que existen poros de pequeño tamaño en la muestra los cuales están saturados en líquidos que no son eliminados por el proceso de secado a 50°C y, por lo tanto, para poder eliminar estos líquidos se deben utilizar temperaturas más elevadas.

Asociado con el área del pico se encuentra representada la variación de la temperatura a la cual tiene lugar el máximo del mismo. Puede apreciarse como dicha representación se comporta de forma similar al del área, es decir, aproximadamente la temperatura del máximo del pico se mantiene constante hasta el 80% de pérdida en peso relativa. A partir de esta pérdida, y hasta el final del proceso, la posición del pico se va desplazando hacia mayores temperaturas. Esto implica que se necesita una mayor temperatura para poder eliminar los compuestos volátiles que se encuentran en el interior de la estructura y, en consecuencia, más retenidos.

IV.3.2.2.- ESTUDIO MEDIANTE D.S.C DE LA ETAPA DE SECADO EN EL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

En la figura 126 (A, B, C, D, E) se presentan los registros DSC para la muestra de zircona sometida al proceso de secado.

Como se ha comentado anteriormente, al ser este producto un polvo blanco, la eliminación del alcohol y agua es más fácil puesto que no queda ocluida en la estructura. Puede observarse como, para la muestra original, figura 126 A, el pico correspondiente a esta evaporación es de muy pequeña intensidad, centrado a 139°C, apreciándose un pequeño hombro situado a menor temperatura que es atribuido a la evaporación del alcohol. El pico situado a 139°C es debido principalmente a agua adsorbida por la muestra.

Sin embargo, a diferencia del registro DSC del gel de sílice, el cual únicamente presentaba este pico, puede observarse a mayor temperatura dos nuevos picos situados a 398°C y 426°C, de carácter endotérmico el primero y exotérmico el segundo.

La hidrólisis del TPOZ conduce a un precipitado de hidróxido de zirconio el cual posee agua de coordinación que se encuentra fuertemente unida a dicho precipitado. Por tanto, el pico situado a 394°C es atribuido, por su carácter endotérmico, primero a la ruptura de estos enlaces coordinados y su posterior eliminación. Debido a la fortaleza de este enlace, la anchura del pico es bastante grande, alrededor de 100°C. Asociado a este pico se encuentra el de carácter exotérmico situado a 426°C que es atribuido a la transformación del hidróxido de zirconio amorfo en zirconio tetragonal (157,158). Esta asignación se realiza también en base a los difractogramas de Rayos X obtenidos sobre las muestras tratadas entre 50 y 1000°C, observándose como para 500°C el producto obtenido es prácticamente tetragonal mientras que a menor temperatura es totalmente amorfo. Existe además otra transformación y es el paso de zircona tetragonal a monoclinica pero esta se produce a 1000°C con lo cual no es detectable mediante esta técnica de DSC.

Cuando la pérdida en peso relativa es del 25 y 50%, figura 126 B y C, los registros DSC son prácticamente idénticos y muy similares al de la muestra inicial, apreciándose un pico inicial situado a 147°C correspondiente a la evaporación de agua y alcohol. Aparece también un pico situado a 401°C para el 25% de pérdida y a 403°C para el 50%, correspondientes a la evaporación del agua que se encuentra coordinada al hidróxido de zirconio. Asimismo, se observa el pico atribuido a la transformación zircona amorfa en tetragonal, pico situado a 426°C no modificándose ni su posición ni su forma.

La figura 126 D y E presenta las curvas DSC para la muestra de zircona cuando la pérdida en peso relativa es del 75% así como para el producto totalmente seco. La forma que poseen estos registros es muy similar a los obtenidos en los otros períodos de secado. Sin embargo, el pico correspondiente a la evaporación del agua y propanol en la muestra cuya pérdida en peso relativa es del 75% es muy diferente al de las anteriores muestras observándose como es extremadamente estrecho y que se encuentra situado a 159°C. Este pico es también correspondiente a la evaporación, sin embargo, la forma que posee es debida a un efecto de hinchamiento de la cápsula de medida que contiene el producto, de forma que se produce una variación de la capacidad calorífica del crisol surgiendo este pico tan nítido. Por tanto, aunque su posición es debida a la evaporación, la forma es consecuencia del hinchamiento de la cápsula de aluminio.

En estos dos registros sigue observándose el pico correspondiente a la ruptura de las moléculas de agua coordinadas al átomo de zirconio del hidróxido, no presentando ningún cambio en la forma de dicho pico, así como el pico exotérmico correspondiente a la transformación amorfa-tetragonal.

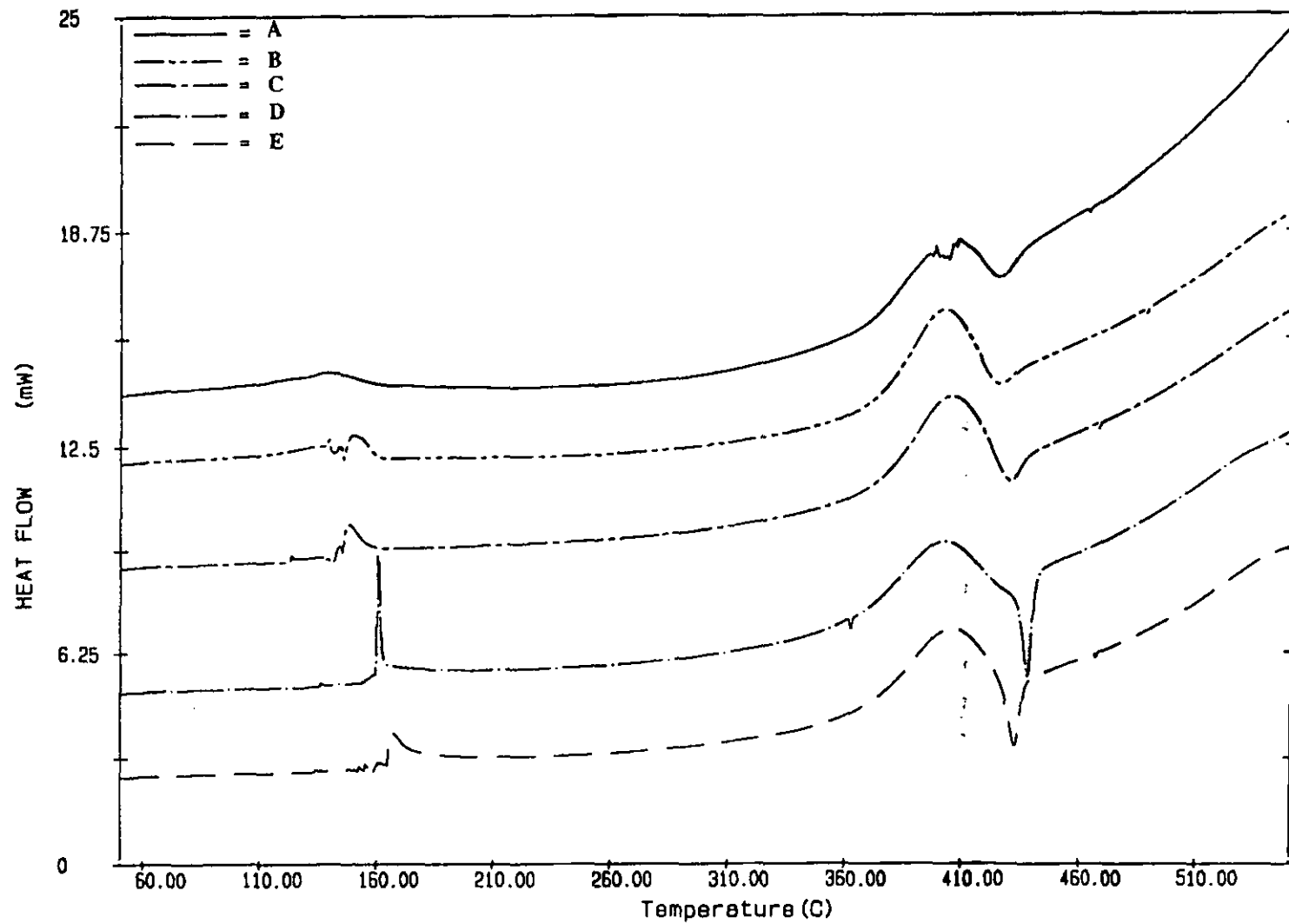


Figura 126.- Calorimetría Diferencial de Barrido para los geles de zircona en la etapa de secado donde: A) original, B) 25%, C) 50%, D) 75% y E) 100% de pérdida en peso relativa.

Cuantitativamente, en la figura 127 se muestra la tendencia que presenta el área correspondiente a la evaporación del pico en función de la pérdida en peso y la temperatura a la que aparece en cada momento. La evolución que muestran estas representaciones son totalmente similares a las obtenidas por el gel de sílice, observándose como prácticamente se mantiene el área y la temperatura a la que aparece, hasta aproximadamente el 90% de pérdida en peso relativa. Posteriormente el área descende, consecuencia del secado o eliminación de agua y alcohol y la temperatura a la que aparece dicho pico aumenta ligeramente, es decir, se necesita un mayor aporte energético y por tanto los productos a evaporar se encuentran más retenidos por la muestra ocluidos en el precipitado de hidróxido de zirconio.

No se han representado los dos picos restantes, agua de coordinación y transformación amorfa tetragonal porque tanto su área como su posición no varían apreciablemente por el efecto de secado debido el primero de ellos a su fuerte unión y el segundo a que siempre se parte de zircona amorfa que se transforma en zircona tetragonal.

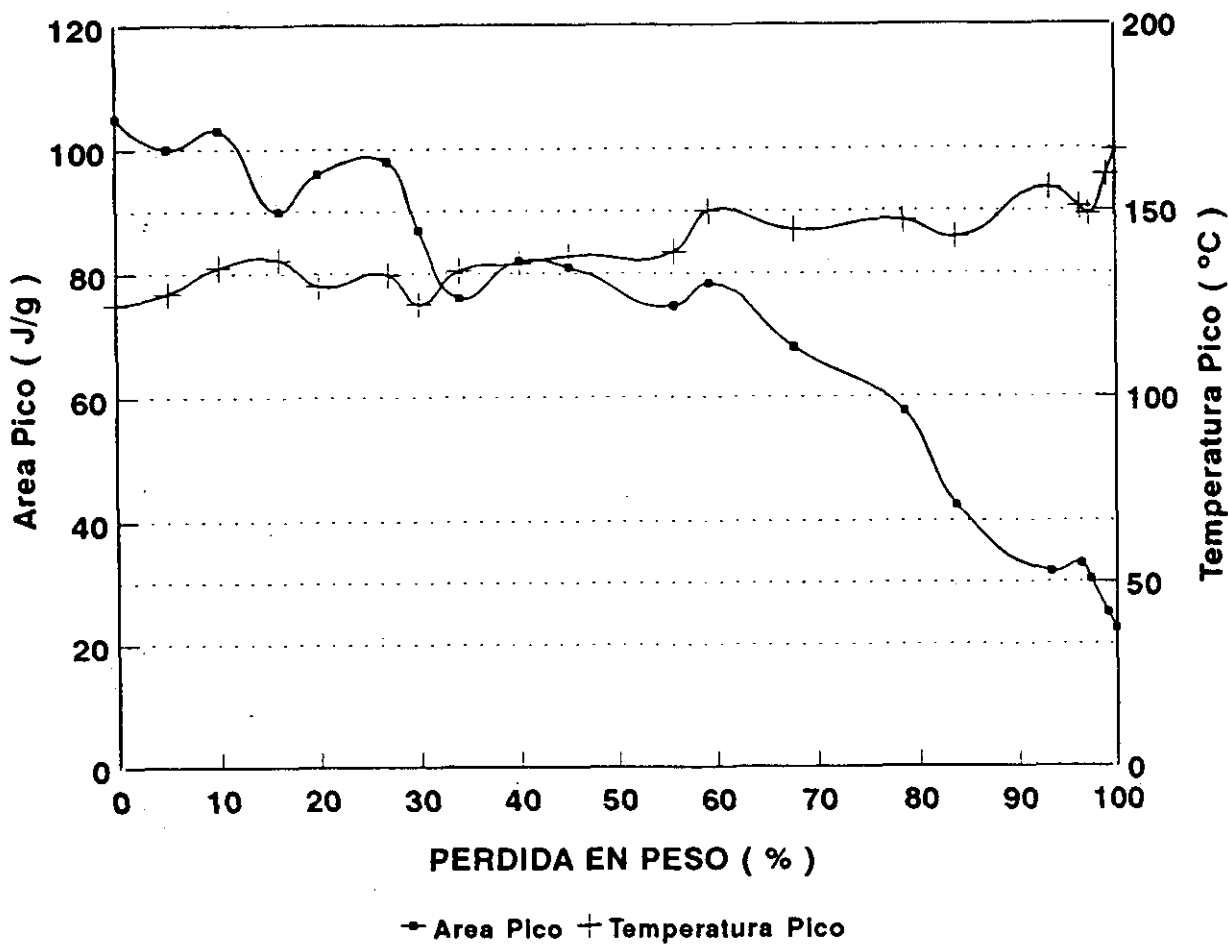


Figura 127.- Evolución del área correspondiente a la evaporación en el precipitado de hidróxido de zirconio.

IV.3.2.3.- ESTUDIO MEDIANTE D.S.C. DE LA ETAPA DE SECADO DE GELES DE DIFERENTE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA.

Los geles obtenidos dependen estrechamente de las relaciones molares TEOS/TPOZ utilizadas puesto que son bastante diferentes sus velocidades de hidrólisis.

En la figura 128 se presentan las curvas DSC para las muestras originales de diferentes relaciones molares TEOS/TPOZ.

La primera diferencia que puede apreciarse en estos tres registros es la correspondiente al primer pico situado entre 90 y 150°C aproximadamente. La diferencia fundamental estriba en que para la relación 84/16 aparecen dos picos perfectamente definidos, el primero de ellos situado a 96°C y el segundo a 109°C, para la relación 50/50 aparecen, tres picos situados a 95, 99 y 105°C, y para la relación 25/75 únicamente aparece un pico centrado a 103°C.

El primer pico situado sobre los 95°C es atribuido a la evaporación del etanol, que se encuentra como producto mayoritario en la relación 84/16 y en un 50% en la relación 50/50. Este pico no aparece en la relación 25/75 debido a su baja concentración.

El segundo pico situado a 99°C únicamente aparece en la relación 50/50 y es consecuencia de la evaporación del propanol. Este no aparece en la relación 84/16 por su baja concentración y en la relación 25/75 porque se encuentra enmascarado o solapado por el generado por el agua y por ser uno de los componentes mayoritarios.

El tercer pico situado a mayor temperatura, es atribuido a la evaporación del agua. En la relación 84/16 está situado a 109°C, en la relación 50/50 a 105°C y en la relación 25/75 a 103°C. Este desplazamiento hacia menores temperaturas es atribuido a la influencia del propanol, es decir, a mayor cantidad de propanol en el medio el pico resultante se desplaza hacia menores temperaturas, debido a que este alcohol tiene temperatura inferior de evaporación.

En las tres relaciones molares aparece a mayor temperatura un pequeño pico situado a 295°C para la relación 84/16, a 302°C para la relación 50/50 y a 350°C para la relación 25/75, también de carácter endotérmico y que no aparecía ni en el gel de sílice ni en el precipitado de hidróxido de zirconio. La forma que presenta en los tres casos es muy similar por lo que es atribuido al mismo efecto, es decir, debido a la eliminación del agua de coordinación unida a dicho precipitado. La diferencia de temperaturas a la que aparece sugiere que depende de la cantidad de precipitado de hidróxido de zirconio presente en la muestra.

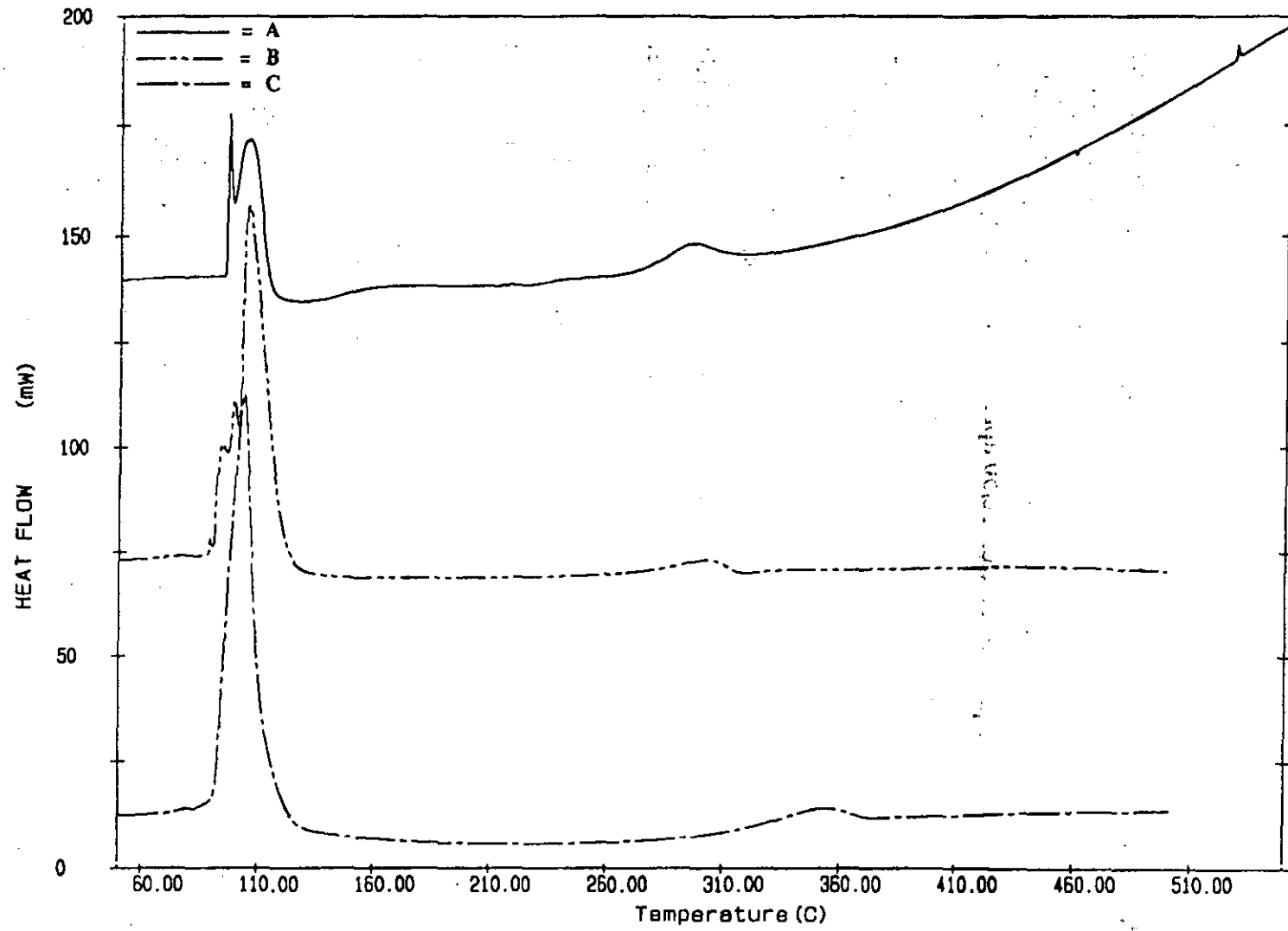


Figura 128.- Calorimetría Diferencial de Barrido para los geles de diferentes relaciones molares originales en la etapa de secado donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

Como consecuencia de la alta concentración de sílice en la relación 84/16, el agua que se encuentra unida al precipitado de hidróxido de zirconio no se encuentra tan fuertemente enlazada al mismo, de forma que la temperatura a la que se produce la ruptura es menor. De igual forma sucede en la relación 50/50 al haber la misma proporción de sílice y zircona, sin embargo, esta igual proporción hace que la influencia de la sílice sea menor, es decir, haya una mayor cantidad de precipitado con lo que la temperatura a la que aparece el pico se desplaza ligeramente, aproximadamente 10°C hacia una mayor temperatura. Por otro lado, en la relación 25/75, la proporción de zircona es tan elevada que dicho pico se desplaza hacia mayores temperaturas; hay más agua coordinada con el hidróxido y en consecuencia se necesita un mayor aporte energético y, además, la temperatura a la que aparece es próxima a la que aparecía para la muestra formada únicamente por zircona. También, puede observarse como el intervalo de temperaturas en las que aparece el pico está comprendido entre los 270°C y los 390°C aproximadamente, mientras que en las relaciones 84/16 y 50/50 el intervalo está entre 270°C - 310°C y 270°C-330°C respectivamente. La temperatura de comienzo en los tres casos es prácticamente la misma, pero no así la de finalización ni la del máximo, que depende de la cantidad de agua coordinada con el hidróxido de zirconio y por tanto cantidad de hidróxido presente en el medio.

En la figura 129 se presentan los registros DSC obtenidos para las tres relaciones molares cuando la pérdida en peso relativa es de aproximadamente el 25%. Como puede observarse, el registro para la relación 84/16 ha cambiado sustancialmente habiendo disminuido bastante el primer pico y no apareciendo el segundo. Esto es debido a que, probablemente, se haya utilizado una muestra en la cual la cantidad de zircona existente sea menor que en la muestra inicial, con lo cual no da lugar a una observación tan nítida. De todas formas, se observa un ligero cambio en el comportamiento de la línea base sobre los 310°C, zona donde aparecía anteriormente este segundo pico.

En los tres registros de DSC aparecen los picos correspondientes a la evaporación del agua y los alcoholes centrados a las temperaturas de 106, 107 y 108°C para las relaciones 84/16, 50/50 y 25/75 respectivamente. Sin embargo, puede apreciarse una característica fundamental: la anchura del pico. Así, en la relación 84/16 esta anchura se encuentra comprendida entre 80 y 150°C, al igual prácticamente que en la relación 50/50, mientras que para la 25/75 se encuentra comprendido entre los 80 y 130°C. Este intervalo es consecuencia de la rigidez de la red tridimensional debido principalmente al contenido en sílice, puesto que es el compuesto formador de red principal. En la relación 25/75 el intervalo es más pequeño y además se observa como dicho pico es muy nítido producido por la evaporación de agua y alcoholes.

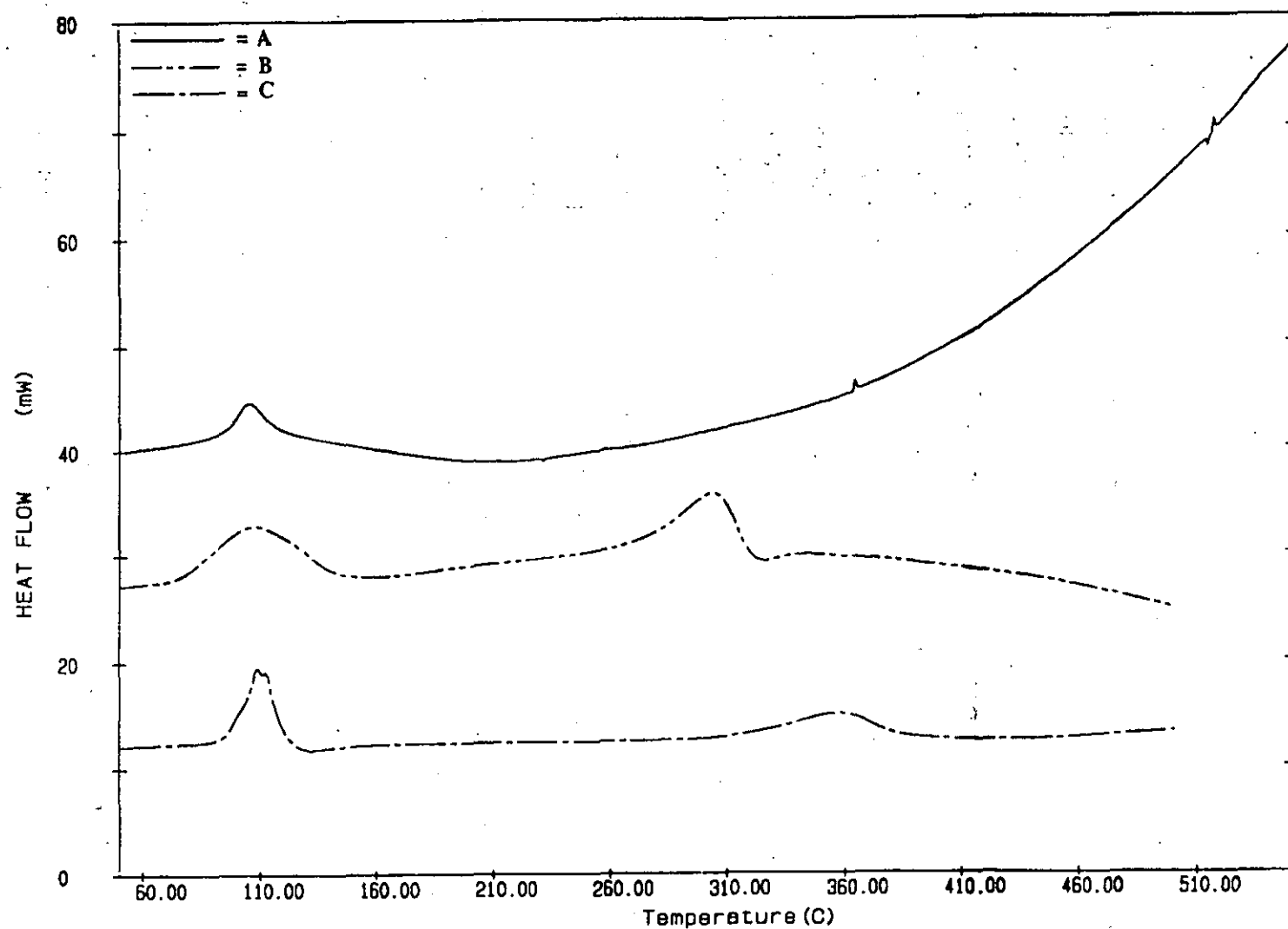


Figura 129.- Calorimetría Diferencial de Barrido para los geles de diferentes relaciones cuando la pérdida en peso es del 25% en la etapa de secado donde A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

El pico más intenso en esta zona de altas temperaturas se encuentra situado para la relación 50/50 a 304°C y para la relación 25/75 a 356°C, es decir, prácticamente a la misma temperatura que aparecía en la muestra original y sigue siendo asignado a la eliminación del agua coordinada al hidróxido de zirconio principalmente.

En la figura 130 se muestra el registro de DSC para las tres relaciones molares cuando la pérdida en peso relativa es del 50%.

En los registros sigue observándose el pico correspondiente a la evaporación cuya característica principal es el aumento en el intervalo de temperaturas en el que se produce. Este aumento es debido a una consolidación en la red tridimensional generada por la polimerización del gel de sílice y, por lo tanto, implica que la evaporación debe realizarse desde una red mejor formada, más rígida, con lo que se necesita un mayor aporte energético. La temperatura a la cual aparecen dichos picos es de 134°C para la relación 84/16, 103°C para la relación 50/50 y 134°C para la relación 25/75. La forma que posee el pico para la relación 84/16 induce a pensar que la red está bastante consolidada.

El segundo pico, correspondiente a la eliminación del agua de coordinación, aparece situado a 258°C, 298°C y 350°C para las relaciones 84/16, 50/50 y 25/75 respectivamente. Este pico sigue manteniéndose durante el proceso de secado debido a que es un tipo de agua difícil de eliminar.

Por lo que respecta al hombro atribuido a la pirolización de los radicales orgánicos procedentes del TEOS, así como probablemente alcoholes fuertemente ocluidos en la estructura, puede observarse como ya para la relación 50/50, en la que se presentaba más nítidamente, este hombro disminuye en intensidad y en anchura y es debido a una menor presencia de TEOS sin hidrolizar. A medida que avanza el proceso de secado el TEOS continua hidrolizándose.

En la figura 131 se presentan los registros DSC para las muestras totalmente secas, es decir, cuando ya no hay modificación en la pérdida en peso a 50 °C en estufa. No se han recogido los registros correspondientes al 75% de pérdida en peso por ser muy similares a los anteriores.

La relación 84/16 presenta un registro que se asemeja bastante a la línea base y en donde el pico correspondiente a la evaporación ha disminuido en intensidad. Se observa ahora como es incluso más ancho que cuando la pérdida en peso era del 50%, finalizando sobre los 200 °C. El pico correspondiente a la evaporación o ruptura del enlace de agua de coordinación prácticamente desaparece.

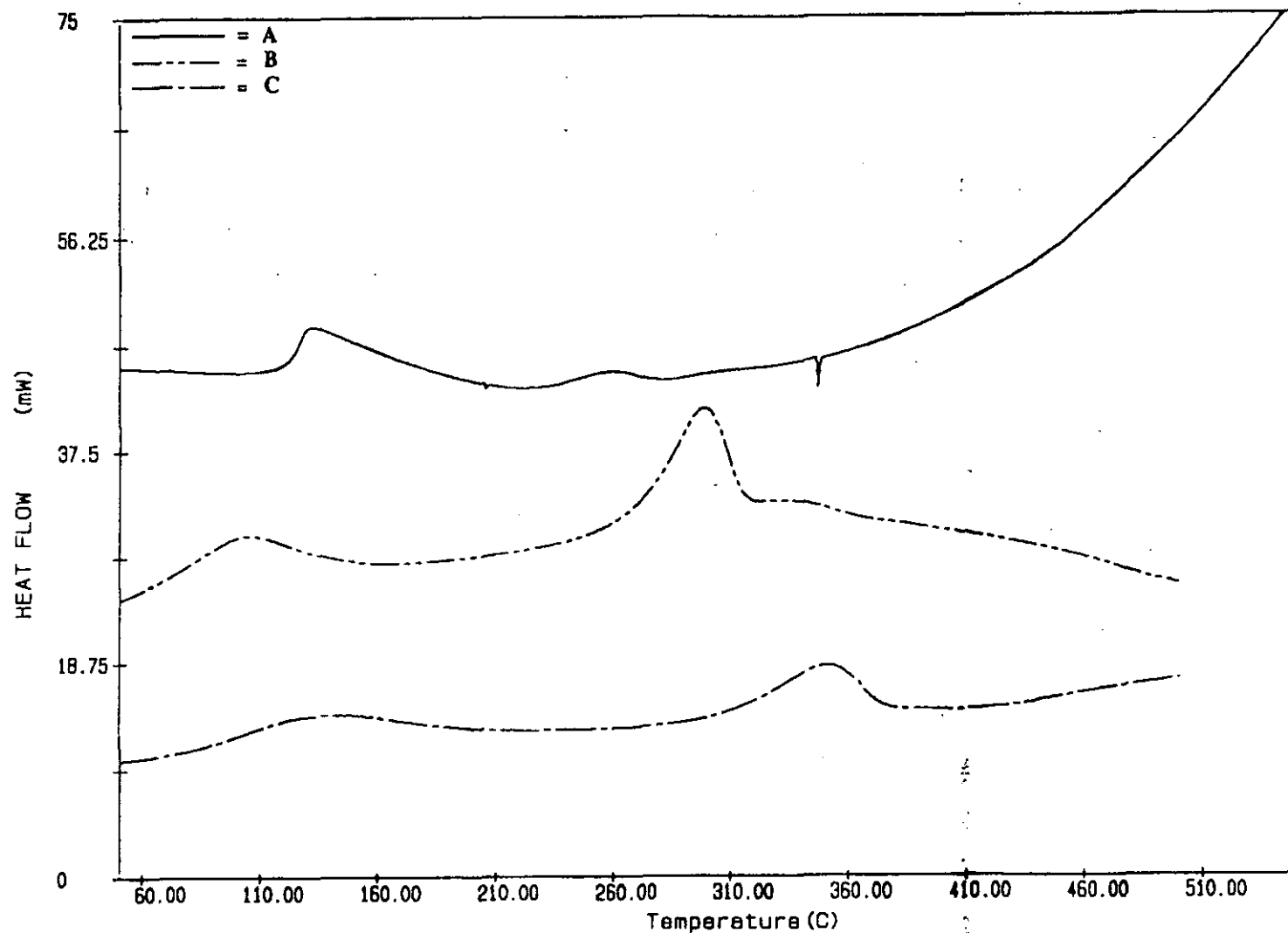


Figura 130.- Calorimetría Diferencial de Barrido para los geles de diferentes relaciones cuando la pérdida en peso es del 50% en la etapa de secado donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

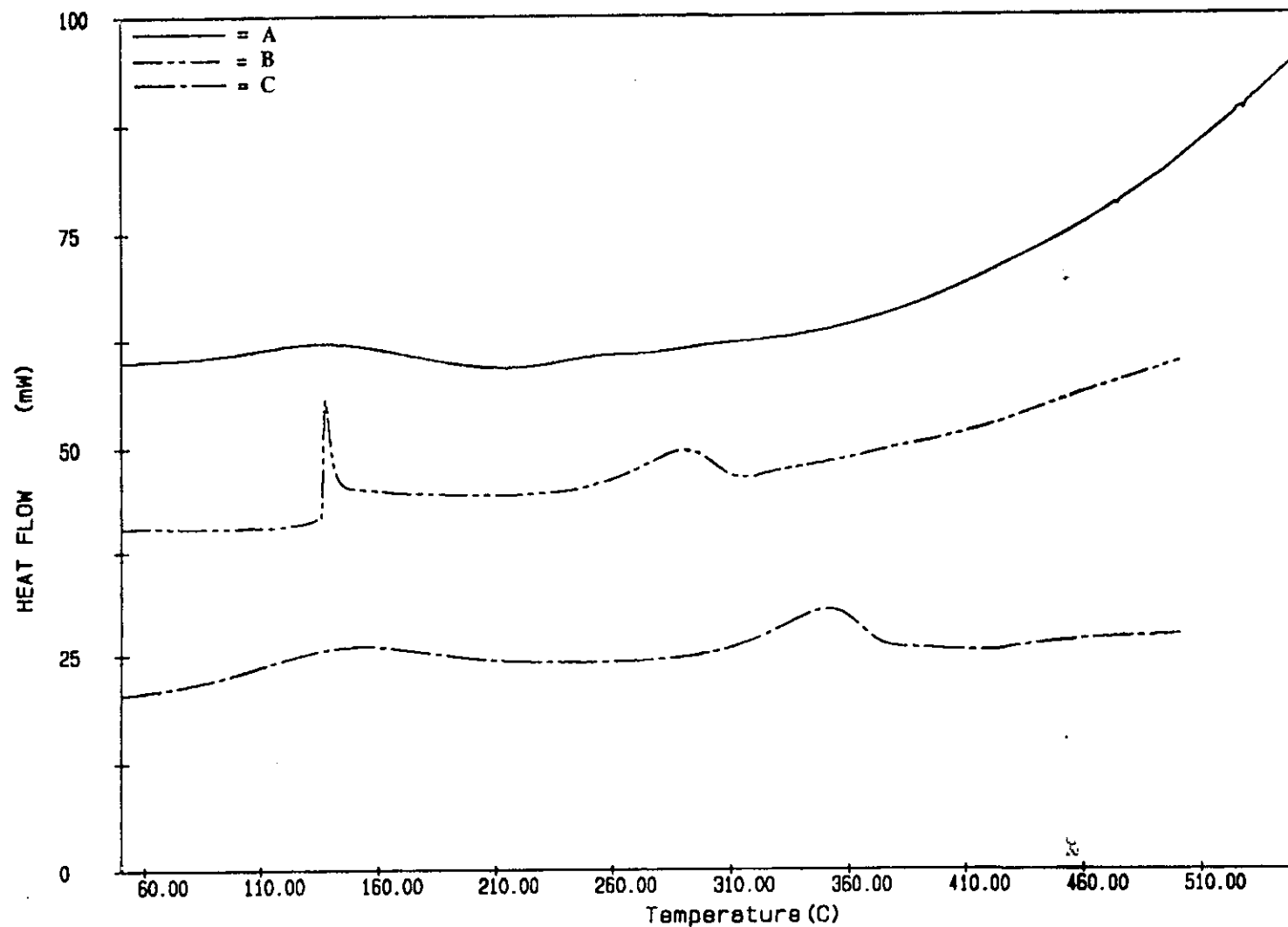


Figura 131.- Calorimetría Diferencial de Barrido para los geles de diferentes relaciones totalmente secas donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

En la relación 50/50 se observa un pico muy nítido situado a 137°C producto, como se comentó anteriormente, del hinchamiento repentino de la cápsula debido a la evaporación de los alcoholes y agua.

Asimismo, en la relación 25/75 se observa el mismo fenómeno que en la relación 84/16, es decir, un gran aumento en la anchura del pico finalizando sobre los 220°C debido a una mayor rigidez de la estructura reticular y, principalmente, a que el efecto del secado hace que se pierdan todos los compuestos volátiles menos impedidos, quedando en el interior aquellos que se encuentran en los poros de pequeño tamaño y que no se eliminan a 50°C.

El hombro atribuido a la pirolización sigue disminuyendo en intensidad, y por tanto en el proceso de secado es cuando finaliza la hidrólisis del TEOS principalmente en la relación 50/50. Este hombro se aprecia con menor nitidez en la relación 25/75.

Por último, el pico correspondiente a la ruptura del agua de coordinación sigue apareciendo muy nítidamente en las relaciones 50/50 y 25/75 puesto que para su eliminación se necesitan temperaturas muy superiores a la del secado.

En la relación 25/75 se aprecia un ligero pico de carácter exotérmico situado a 415°C que no se presenta en las demás relaciones. Como se comentó en la muestra formada únicamente por zircona, la transformación amorfa-tetragonal sucedía sobre los 430°C. Por tanto, este pequeño pico es debido a dicha transformación pero a pesar del alto contenido en zirconio no es muy intenso. La pequeña intensidad es debida a que únicamente se transforma aquella parte en la cual el hidróxido está de forma libre, es decir, la baja proporción de sílice en la muestra genera una red en la cual está incluido el hidróxido de zirconio lo que impide su cristalización. Únicamente se transforma aquella parte que está en forma libre.

Cuantitativamente, en la figura 132 se muestra la evolución en el área del pico, correspondiente a la evaporación, situado en el intervalo de 70-150°C para las tres relaciones molares estudiadas. Puede observarse como prácticamente la disminución en el área del pico sigue una tendencia muy similar manteniéndose constante hasta el 30% de la pérdida en peso relativa, para luego disminuir hasta aproximadamente el 70% y mantenerse con una cierta intensidad al finalizar el proceso indicando que todavía queda agua y alcoholes en la estructura.

La tendencia que presentan estas tres curvas es más similar a la muestra formada únicamente por zircona debido a que en todos estos casos la relación molar agua alcóxido ha sido la misma es decir, 4, mientras que para la muestra de sílice esta relación es de 20 implicando un alto contenido en agua evaporándose únicamente el que se encuentra menos impedido.

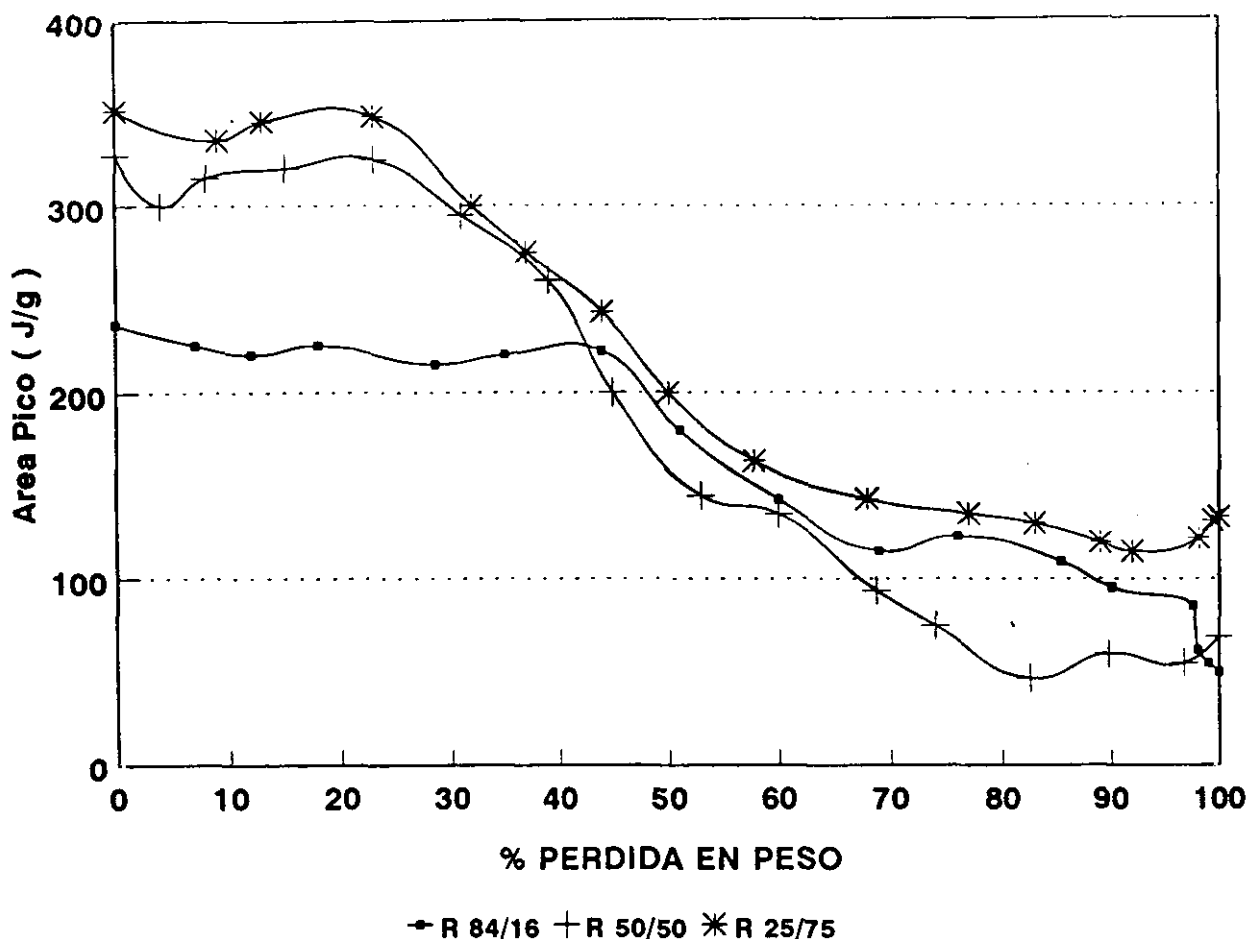


Figura 132.- Evolución del área del pico correspondiente a la evaporación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

En la figura 133 se muestra la tendencia del pico situado entre 300 y 350°C para las tres relaciones molares. La primera característica fundamental es el aumento en el valor del área con el aumento del contenido en TPOZ en la muestra original. Por tanto, es un efecto que se encuentra preferentemente debido al hidróxido de zirconio y que, como se ha comentado durante todo el proceso de secado, es debido al agua de coordinación. Otro factor que hace pensar en esta atribución es la tendencia que presentan las diferentes relaciones. Esta tendencia es prácticamente a mantenerse constante durante todo el período de secado y por lo tanto debe ser un producto que necesite gran aporte energético, alta temperatura, para que pueda ser eliminado.

Para concluir con el proceso de secado, decir que la eliminación de los restos orgánicos no se produce totalmente sino que queda retenido en la estructura formada por la polimerización de la sílice y, estos productos, únicamente podrán ser eliminados mediante un tratamiento térmico mayor. La no desaparición del pico situado entre los 300 y 350°C implica

que debe ser agua que se encuentra enlazada fuertemente a la estructura, agua de coordinación unida al hidróxido de zirconio.

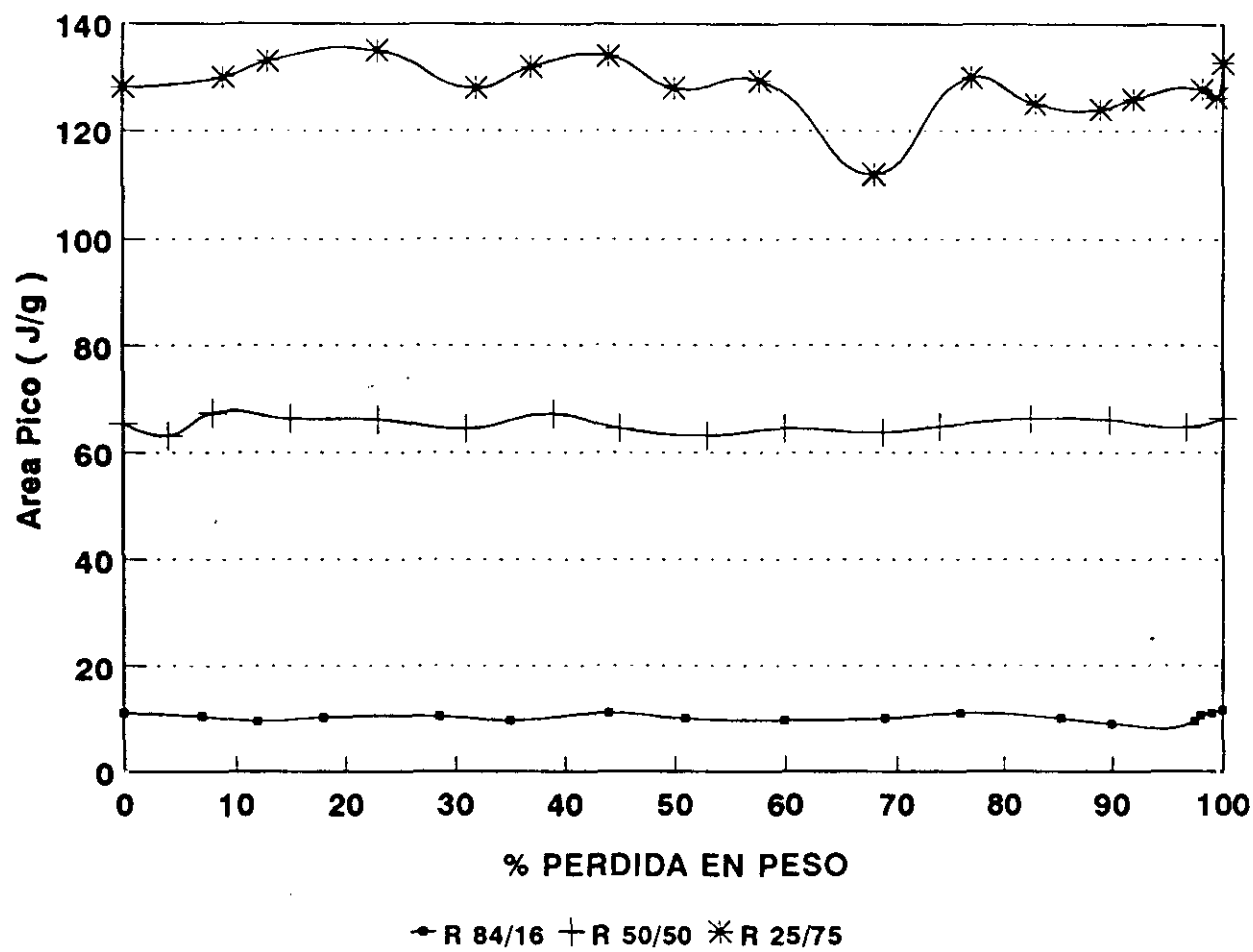


Figura 133.- Evolución del área del pico correspondiente al agua de coordinación en geles de diferentes relaciones molares sílice/zircona.

IV.3.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE SECADO EN EL GEL DE SÍLICE.

El gel de sílice, debido a la alta relación molar agua/TEOS así como al tiempo de gelificación, 28 horas, retiene una gran cantidad de alcoholes y agua, los cuales se pierden tanto en el proceso de secado como el de consolidación. A medida que se pierden estos compuestos, así como debido a la formación de una estructura tridimensional, el espectro infrarrojo debe modificarse en cierta medida.

En la figura 134 (A, B, C, D, E) se muestran los espectros infrarrojos del gel de sílice durante toda la etapa de secado obtenido mediante la técnica de dilución en KBr.

Si se compara el espectro infrarrojo correspondiente a la muestra original, figura 134 A, con la muestra final del proceso de hidrólisis y policondensación, este espectro es totalmente diferente puesto que no aparecen las bandas características de los compuestos orgánicos (en este caso etanol).

En la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} se observa una banda ancha centrada aproximadamente a 3468 cm^{-1} que corresponde con las vibraciones de los grupos OH así como con agua molecular.

Centrada a 1640 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a agua libre. Es importante decir que tanto esta banda como la anterior además de ser generados por el gel, también el KBr contribuye a su intensidad.

Probablemente la zona más interesante del espectro se encuentra comprendida entre los 1400-400 cm^{-1} . En esta zona se producen las vibraciones de la red de sílice. Entre los 1400 y 1000 cm^{-1} , aproximadamente, se observa una banda intensa cuyo máximo se encuentra a 1084 cm^{-1} , banda que se corresponde con la vibración TO de la estructura Si-O-Si. A mayor frecuencia, 1187 cm^{-1} se observa un hombro también bastante intenso atribuido a la componente LO de la vibración asimétrica Si-O-Si.

Centrada a 960 cm^{-1} , se aprecia una banda débil a la cual se encuentra asociado un pequeño hombro situado a aproximadamente 920 cm^{-1} . Esta banda es la correspondiente a la vibración de tensión Si-O de los grupos Si-OH. Es de tener en cuenta que en esta misma zona, durante los procesos de adición e hidrólisis, vibran los grupos CH_3 del TEOS. Ahora, puesto que no se aprecia ninguna banda del TEOS sin hidrolizar, dicha banda es debida únicamente a los grupos Si-OH.

El hombro que aparece a menor frecuencia, 920 cm^{-1} , es atribuido a dos vibraciones diferentes de los grupos Si-OH. Mientras que la de mayor frecuencia corresponde con la vibración Si-O de los grupos Si-OH aislados, la de menor frecuencia será la producida por la

vibración Si-O de dos grupos Si-OH unidos por puente de hidrógeno. Este desplazamiento en frecuencias es atribuido a una diferencia en la masa reducida del grupo total.

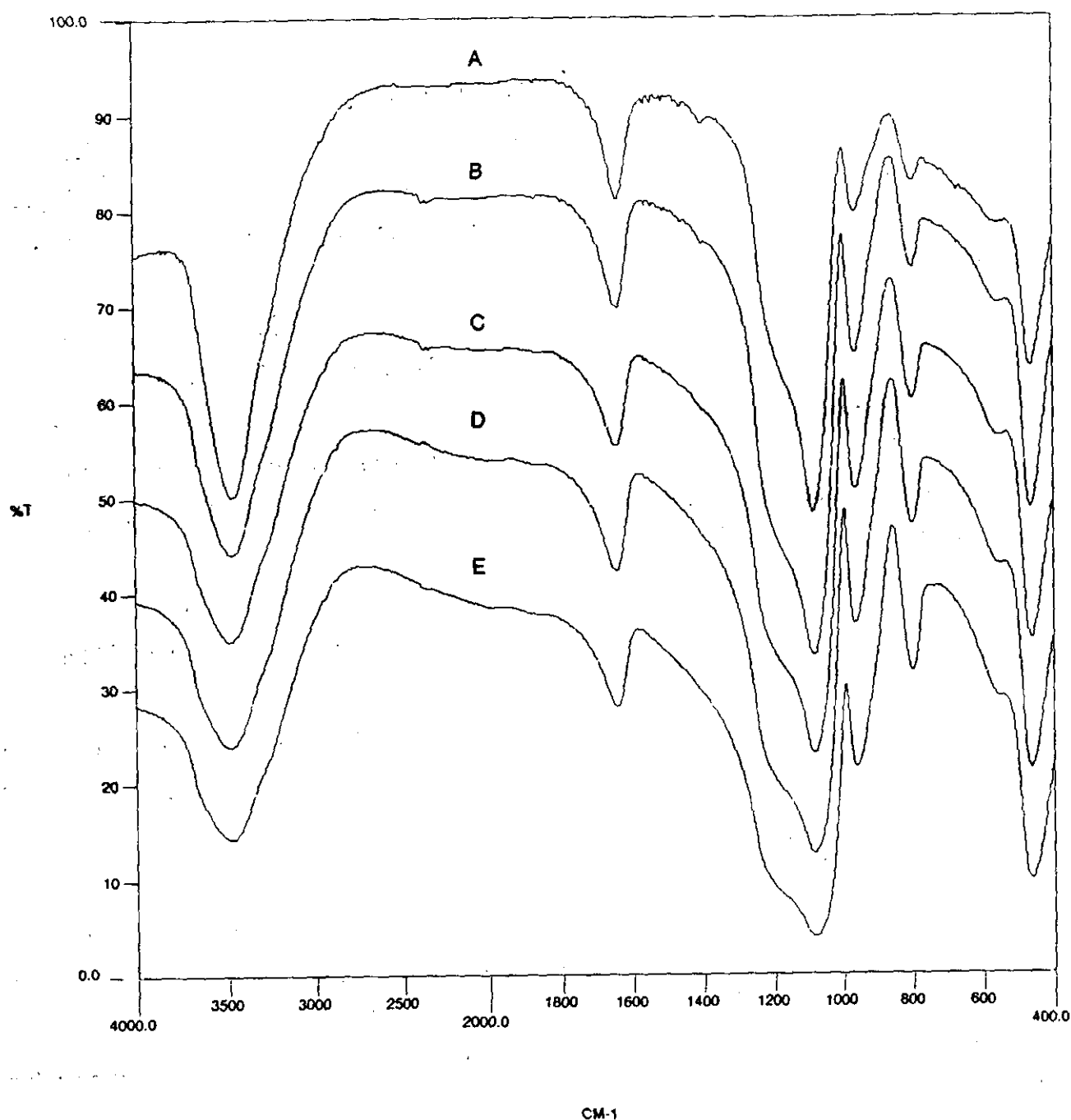


Figura 134.- Espectros infrarrojos de la etapa de secado de un gel de sílice donde: A) 0%, B) 25%, C) 50%, D) 75% y E) 100% de pérdida en peso relativa.

Situada a 796 cm^{-1} , se observa una pequeña banda correspondiente a la vibración de la tensión simétrica de la estructura SiO_4 . La intensidad de la misma es bastante pequeña indicando que se está empezando a formar una red de tetraedros de sílice.

A más baja frecuencia, únicamente se observa una banda nítida centrada a 461 cm^{-1} que se corresponde con la vibración de flexión de los grupos O-Si-O. La intensidad de la misma

también es pequeña. Sin embargo, puede apreciarse con cierta claridad un pequeño hombro situado a 569 cm^{-1} correspondiente a los defectos estructurales de los vidrios de sílice.

Por tanto, este espectro infrarrojo indica que no se ha formado todavía una estructura tridimensional compacta de sílice.

Cuando avanza el proceso de secado, figura 134 B, C, D, y E, en la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} no se observa ninguna diferencia apreciable entre ellos ni con respecto al espectro de la muestra original (0% secado). Por tanto, esto implica que desde el punto de vista cualitativo se mantienen todos los grupos OH. La mayor o menor intensidad que presentan los espectros es debido a la mayor o menor cantidad de muestra utilizada en la realización del espectro. Únicamente será observable mediante la deconvolución gaussiana, si existe alguna variación.

Respecto a la banda correspondiente a agua libre situada a 1640 cm^{-1} , prácticamente sucede lo mismo, no observándose ningún cambio apreciable. Sin embargo, se observa una tendencia clara en estos espectros en el intervalo de frecuencias comprendido entre aproximadamente los 2500 - 1600 cm^{-1} . Esta tendencia es a una disminución lenta, pero apreciable, en la transmitancia. A medida que transcurre el proceso de secado, y en consecuencia tiene lugar una mayor rigidez estructural, disminuye la transmitancia de esta zona.

Este cambio está asociado al desarrollo mostrado por las componentes LO y TO de la tensión Si-O-Si. Si se comparan las intensidades de las bandas situadas a 1187 y 1084 cm^{-1} se observa como a medida que la muestra va eliminando tanto agua como etanol la banda situada a 1187 cm^{-1} crece en intensidad hasta aproximarse a la intensidad de la banda situada a 1084 cm^{-1} . Además, esta banda cuando finaliza el proceso de secado, pierde su nitidez inicial haciéndose más difusa.

El cambio más apreciable en esta zona espectral es el aumento en la anchura media de la totalidad de las bandas. Así mientras que para la muestra que ha eliminado el 25% de su pérdida en peso total la anchura a mitad de altura es del orden de los 200 cm^{-1} , para la muestra totalmente seca esta anchura ha aumentado hasta los 250 cm^{-1} aproximadamente. Este aumento se corresponde con un aumento en el carácter vítreo de la muestra producido por la contracción que experimenta al eliminar los productos volátiles.

La banda situada a 960 cm^{-1} prácticamente mantiene su forma, si bien es cierto que, para la muestra cuya pérdida de peso es del 25%, presenta un pequeño hombro situado a 920 cm^{-1} al igual que la muestra gelificada original. Este hombro se hace más débil hasta prácticamente desaparecer para la muestra correspondiente al 100% de la pérdida en peso.

La banda situada a 796 cm^{-1} crece de una forma apreciable con respecto al de la muestra

gelificada original y se mantiene durante todo el proceso de secado.

El pequeño hombro situado a 569 cm^{-1} de la muestra gelificada original aumenta su intensidad progresivamente a medida que la pérdida en peso es mayor.

Con respecto a la banda situada a 1084 cm^{-1} , la más intensa del espectro, se puede observar como se están generando una gran cantidad de defectos estructurales, según la asignación realizada por esta banda.

Y por último, la banda situada a 461 cm^{-1} correspondiente a la flexión O-Si-O, mantiene prácticamente su forma durante todo el secado. También mantiene su intensidad relativa, respecto a la tensión Si-O-Si, si bien es cierto que se aprecia un aumento de la anchura media de la banda para la muestra totalmente seca.

IV.3.4.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE SECADO EN EL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

La adición del agua al TPOZ genera un precipitado de hidróxido de zirconio, con lo cual el secado de esta muestra se ha llevado a cabo sobre dicho precipitado.

En la figura 135 (A, B, C, D, E) se presentan los espectros infrarrojos de la muestra precipitada al ser sometida al tratamiento de secado.

Para la muestra original, figura 135 A, en la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} se aprecia una banda muy ancha centrada a 3431 cm^{-1} , de gran intensidad, correspondiente a las vibraciones de los diferentes grupos OH, así como al agua retenida por las partículas. A diferencia de los espectros infrarrojos del gel de sílice, la finalización de la absorción de esta banda se produce alrededor de los 2500 cm^{-1} aproximadamente, es decir 500 cm^{-1} por debajo de las frecuencias normales de vibración de los grupos OH. Esto es consecuencia de la vibración en la zona de los $2700\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ de los grupos OH provenientes de los grupos bicarbonato formados a partir de la adsorción de CO_2 ambiental por parte de la muestra (159).

Situada a 1630 cm^{-1} aparece, de gran intensidad, la banda correspondiente al agua libre contenida tanto en el KBr como en la muestra, si bien es cierto que la intensidad mayoritaria es la producida por el agua de hidratación del hidróxido de zirconio.

A diferencia del espectro infrarrojo del gel de sílice, este espectro presenta las absorciones situadas a 1570 y 1343 cm^{-1} . La primera de ellas vibra a aproximadamente la misma frecuencia que la producida por el agua libre. Estas dos absorciones son debidas a las vibraciones de tensión del OH del bicarbonato formado por la adsorción del CO_2 ambiental.

En la zona comprendida entre los 1200 y 400 cm^{-1} , se aprecia una banda ancha que prácticamente ocupa la totalidad del intervalo. Puede apreciarse un hombro situado a 603 cm^{-1} así como una banda, la más intensa de esta zona, centrada a 474 cm^{-1} y que son características de la zircona amorfa. La banda situada a 603 cm^{-1} es asignada a unidades estructurales ZrO_6 (70) producidas por la condensación de grupos Zr-OH .

Cuando avanza la etapa de secado, figura 135 B, C, D y E, todos estos espectros no presentan ningún tipo de transformación apreciable que produzca una modificación con respecto al espectro de la muestra precipitada original.

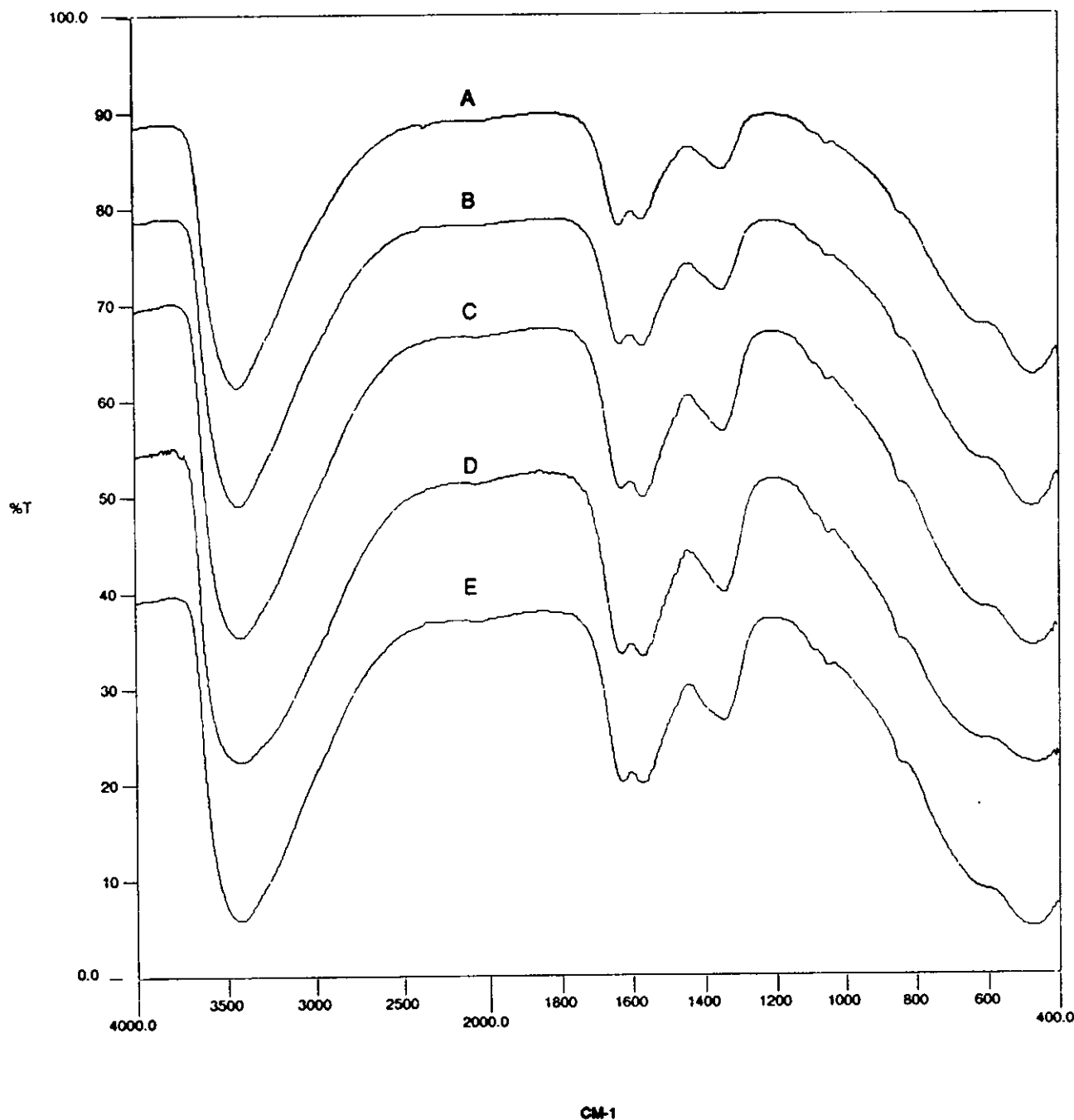


Figura 135.- Espectros infrarrojos de la etapa de secado del precipitado de hidróxido de zirconio donde: A) 0%, B) 25%, C) 50%, D) 75% y E) 100% de pérdida en peso relativa.

La banda situada a 3431 cm^{-1} ; correspondiente a los grupos OH así como al agua, no sufre ninguna transformación apreciable, aunque la pérdida en peso haya sido elevada. La diferencia en anchura total se modifica como consecuencia de la mayor o menor cantidad de muestra utilizada en la realización del espectro infrarrojo.

Tampoco se modifican las bandas situadas a 1626 cm^{-1} , (agua libre), y a 1570 y 1341 cm^{-1} (correspondiente a las vibraciones de los grupos bicarbonato).

Sigue apreciándose, en la zona comprendida entre los 1200 y 400 cm^{-1} , el hombro situado a 603 cm^{-1} así como la banda centrada a 471 cm^{-1} correspondientes a las unidades estructurales ZrO_8 generadas para la zircona amorfa (81).

IV.3.5.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ETAPA DE SECADO EN GELES DE DIFERENTE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA.

En la figura 136 (A, B, C) se presentan los espectros infrarrojos obtenidos para las muestras correspondientes a las diferentes relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ gelificadas totalmente.

Como puede apreciarse, la muestra de relación 84/16 se asemeja bastante al espectro infrarrojo del gel de sílice, mientras que el espectro de la relación 25/75 no puede decirse que se asemeje totalmente al del precipitado de hidróxido de zirconio, puesto que se aprecia la existencia de una amplia banda centrada aproximadamente a 1000 cm^{-1} que dicho precipitado no la posee. Esta banda, en principio, puede atribuirse a la formación de enlaces Si-O-Zr.

La zona comprendida entre los 4000 y 200 cm^{-1} exhibe un comportamiento diferente para las tres composiciones. La relación 84/16 presenta una banda ancha centrada a 3436 cm^{-1} . Pueden observarse dos hombros a ambos lados. El primero de ellos, situado aproximadamente a 3650 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones de tensión de los grupos Si-OH unidos mediante puente de hidrógeno, y el segundo, situado a 3200 cm^{-1} , es atribuido a agua molecular unida entre sí, también por puente de hidrógeno. Es importante recordar que el gel de sílice gelifica rápidamente en masa de forma que no da tiempo a la evaporación tanto del agua como del alcohol. En este gel (84/16), aunque el tiempo de gelificación es aproximadamente tres veces superior al del gel de sílice, también es previsible que contenga una cierta cantidad de agua en su interior.

Las bandas correspondientes a las tensiones C-H situadas por debajo de 3000 cm^{-1} no se aprecian con nitidez, pero si se observan unos picos pequeños. Por tanto esta muestra contiene todavía alcoholes, aunque en pequeña proporción.

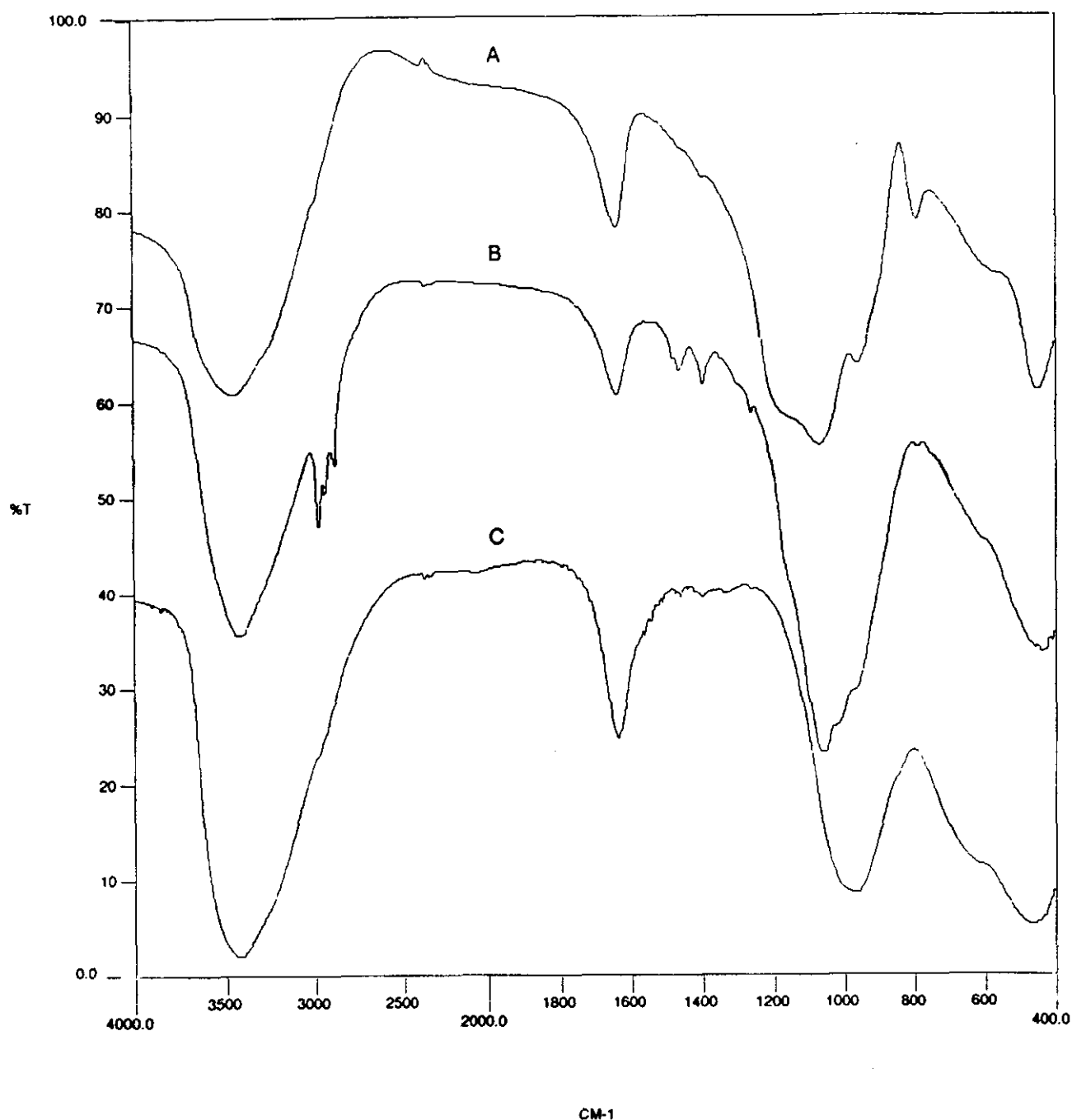


Figura 136.- Espectros infrarrojos de la etapa de secado de los geles de diferentes relaciones molares sílice/zircona originales donde, A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

La relación 50/50 muestra una forma totalmente diferente. En primer lugar, la amplia banda se centra ahora sobre los 3400 cm^{-1} , es decir, 60 cm^{-1} por encima de la correspondiente a la relación 84/16. No se observa el hombro situado a mayor frecuencia, apareciendo muy difuminado el hombro situado a aproximadamente 3250 cm^{-1} . Como puede apreciarse en esta muestra, se observan muy claramente las vibraciones correspondientes a los grupos CH situadas a 2971 , 2938 y 2881 cm^{-1} . Estas bandas son debidas, en gran medida, a los alcoholes que se encuentra retenidos en el interior de las partículas del precipitado de hidróxido de zirconio

aunque también puede ser ocasionado por una pequeña cantidad de TEOS que aún quede sin hidrolizar.

La relación 25/75 presenta, en esta zona, una gran absorción centrada ahora a 3436 cm^{-1} , la absorción situada a la misma frecuencia que para la muestra del precipitado de hidróxido de zirconio. Este hecho es como consecuencia de la gran cantidad de agua de hidratación que contiene el hidróxido de zirconio. En este espectro infrarrojo no se observan los hombros situados a mayor y menor frecuencia de la banda central (ya comentada para relación 84/16) y tampoco se observan nítidamente las bandas correspondientes a los grupos C-H.

Para finalizar con esta zona, decir que todo parece indicar que la intensidad total de la banda depende del contenido en zirconio de la muestra, lo que es debido a la formación de una mayor proporción de hidróxido de zirconio el cual se encuentra altamente hidratado.

Para las tres relaciones estudiadas se aprecia muy claramente la banda correspondiente al agua libre, centrada en los tres casos a 1637 cm^{-1} . Tanto la relación 84/16 como la 25/75 presentan una alta absorción para dicha banda, aproximadamente la mitad de intensa que la banda situada a 3400 cm^{-1} , hecho que no sucede con la relación 50/50. Para esta relación, la intensidad total de la banda es de aproximadamente $1/3$ con respecto a la de 3400 cm^{-1} . Teniendo en cuenta la alta intensidad que poseen las bandas correspondientes a los grupos C-H, así como la aparición de dos bandas pequeñas situadas a 1459 y 1396 cm^{-1} que son también originadas por estos grupos, puede suponerse que el TEOS no se encuentra totalmente hidrolizado sino que se mantiene en la estructura sin reaccionar. Puesto que estas muestras se hidrolizaron mediante la adición de la cantidad de agua estequiométrica, es decir, 4 moles de agua por mol de alcóxido, es factible que no todo el agua se haya utilizado para la hidrólisis del TEOS, pudiendo quedar cierta parte como agua de hidratación. Esto no sucede ni en la relación 84/16 ni 25/75 por la alta concentración existente en el medio de TEOS y TPOZ respectivamente. En la relación 84/16 las primeras gotas de agua hidrolizan totalmente el TPOZ con lo que la parte restante se utiliza para la hidrólisis del TEOS. Posteriormente, al transcurrir la gelificación o policondensación de los grupos Si-OH, se libera una molécula de agua que es retenida por la estructura final. En la relación 25/75, la situación es totalmente diferente. Se había comentado anteriormente que no era necesaria la adición de 4 moles de agua por mol de alcóxido TPOZ. En este último caso, el agua permanecerá como agua de hidratación y, al ser tan alta la concentración de zirconio en el medio, este agua puede interaccionar con las moléculas de TEOS para proceder a su hidrólisis. En la relación 50/50 no debe suceder esta reacción. La mayor parte del agua queda como agua de hidratación del hidróxido, existiendo libre una pequeña cantidad que produce la hidrólisis del TEOS. Este TEOS hidrolizado es

suficiente para producir la gelificación de la muestra, mientras que una gran parte queda sin hidrolizarse totalmente.

La zona más importante en estas tres relaciones molares es la comprendida en el intervalo de frecuencias de 1300 cm^{-1} a 800 cm^{-1} . En esta zona, la sílice presenta las vibraciones correspondientes a las componentes LO y TO situadas a 1180 y 1080 cm^{-1} respectivamente. De producirse la formación de enlaces Si-O-Zr es muy probable que en esta zona se observe alguna modificación del espectro original de la sílice gelificada.

Si se compara esta zona para la relación 84/16 con el espectro del gel de sílice, se observa claramente como se ha modificado en gran medida. En primer lugar se observa un ensanchamiento global de la totalidad de la banda apreciándose con bastante claridad las vibraciones Si-O-Si situadas a 1170 y 1072 cm^{-1} . Estas vibraciones se desplazan hacia menores frecuencias, 17 cm^{-1} y 12 cm^{-1} para las componentes LO y TO respectivamente. Estos desplazamientos son consecuencia de la formación de enlaces Si-O-Zr, aunque teóricamente la vibración está asignada a enlace Si-O-Si. La formación de los enlaces Si-O-Zr produce un aumento en la masa reducida y por lo tanto una vibración a menor frecuencia de la totalidad del grupo. Puesto que la proporción de sílice en esta muestra es elevada, la mayor parte de los enlaces serán Si-O-Si y las vibraciones se producirán cercanas a la de la muestra formada únicamente por sílice.

El aumento en la anchura total de la banda produce un segundo efecto muy importante en el espectro global. Dicho efecto es la incorporación al mismo de la banda situada a 970 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los enlaces Si-O de los grupos Si-OH no puente. Esta incorporación puede ser debida a dos causas: la primera de ellas es un aumento en la anchura media de la banda situada a 1072 cm^{-1} , y la segunda a la aparición de una nueva banda cercana a los 1000 cm^{-1} , banda que puede atribuirse a las vibraciones Si-O-Zr. La primera causa es poco probable puesto que si aumentara la anchura de la banda situada a 1072 cm^{-1} producirá también una modificación apreciable en la banda de 1170 cm^{-1} . Sin embargo, ésta se asemeja en gran medida a la de la muestra formada únicamente por el gel de sílice. La segunda causa es más probable puesto que no implicaría la modificación de ninguna de las dos bandas correspondientes a la vibración Si-O-Si, sino únicamente la aparición de esta nueva banda centrada, como ya se comentó aproximadamente a 1000 cm^{-1} y que lo único que generaría es el aumento en la anchura media de la zona espectral.

El comportamiento que experimenta esta zona para la relación 50/50 es totalmente diferente. En esta zona, la banda correspondiente a la componente LO no se aprecia tan nítidamente como en la relación 84/16. Ahora se muestra como un ligero hombro situado a 1160

cm^{-1} , desplazándose hacia menores frecuencias, aproximadamente 10 cm^{-1} , con respecto a la relación anterior. No sucede lo mismo con la componente TO que se encuentra situada a 1072 cm^{-1} . Como era de esperar, al disminuir el contenido en sílice disminuye la intensidad de estas dos bandas. También, como consecuencia de éste menor contenido, disminuye la banda situada a 973 cm^{-1} que aparece ahora como un hombro.

Al aumentar el contenido en zirconio existe una mayor probabilidad de que se formen más enlaces Si-O-Zr y esto es lo que se observa mediante el hombro situada a aproximadamente 1025 cm^{-1} . En la relación 84/16 no aparecía, pero produce el ensanchamiento de la banda total. En la relación 50/50 aparece ya nítidamente.

Además, en comparación con la relación 84/16, la incorporación de una mayor concentración de zircona al medio produce una disminución en la transmitancia en la zona espectral por debajo de 800 cm^{-1} .

Para la muestra 25/75, el espectro infrarrojo en esta zona de análisis presenta un comportamiento totalmente diferente al de las relaciones anteriores. Ahora, la banda disminuye en anchura y se sitúa alrededor de los 1003 cm^{-1} , no apreciando en este espectro la forma característica de ninguna de las componentes de la vibración Si-O-Si. Por tanto, en esta muestra la práctica totalidad de los enlaces son los formados por las especies Si-O-Zr. Ahora bien, puede apreciarse como también existe la banda situada a 967 cm^{-1} correspondiente a los grupos Si-OH. Al igual que en la relación 50/50, el mayor contenido en zircona produce una disminución en la transmitancia en la zona inferior a 800 cm^{-1} .

La última zona del espectro infrarrojo a comentar es la comprendida entre los 800 y 400 cm^{-1} .

La relación 84/16 presenta un comportamiento muy similar al de la sílice gelificada, lo que es debido al alto contenido en este compuesto. Así, puede observarse la banda situada a 791 cm^{-1} correspondiente a la vibración del tetraedro de sílice (47) o también asignada a la flexión Si-O-Si (53). Esta banda, al igual que las componentes TO y LO se encuentra situada a menor frecuencia, 6 cm^{-1} , que la correspondiente a la del gel de sílice, lo que es debido al ya comentado aumento de la masa reducida del grupo.

A menor frecuencia, 584 cm^{-1} , aparece un hombro bastante ancho y que posee una tendencia muy diferente al de la muestra de sílice gelificada, ya que la disminución en la transmitancia es más acusada. Este hecho es consecuencia de la formación de enlaces Zr-O-Zr puesto que la vibración de los mismos también se produce en esta zona. En el caso de la sílice, **este hombro es atribuido a defectos estructurales, mientras que en el caso del hidróxido de zirconio precipitado es debido a la vibración de los enlaces Zr-O-Zr característicos de la**

estructura amorfa.

Finalmente, se observa una banda bastante intensa que se encuentra centrada a 450 cm^{-1} . Esta banda es atribuida a la vibración de flexión de enlace O-Si-O y se encuentra a 11 cm^{-1} por debajo de la muestra formada únicamente por sílice gelificada. Además, la zircona amorfa precipitada poseía también una banda centrada a 471 cm^{-1} . Puesto que si ambos componentes se encontraran aislados totalmente, el resultado sería una banda centrada aproximadamente a 466 cm^{-1} . Como la banda está centrada a 450 cm^{-1} puede afirmarse que es consecuencia, en cierta medida también, de la flexión del enlace O-Si-O-Zr-O.

Tanto la relación 50/50 como la 25/75 presentan un comportamiento similar. Pero aparece una característica fundamental en comparación con la muestra de relación 84/16 y es la ausencia de la banda de 791 cm^{-1} . Para la relación 50/50 se observa un pequeño hombro que puede ser atribuido a esta vibración.

En ambos espectros infrarrojos, se observa un hombro centrado a 608 cm^{-1} correspondiente a la vibración Zr-O-Zr que se hace más acusado en la relación 25/75. La última banda se centra a 461 y 468 cm^{-1} para las relaciones 50/50 y 25/75 respectivamente. A medida que aumenta el contenido en zirconio, aumenta el contenido en precipitado de hidróxido de zirconio y la banda se va desplazando hacia la frecuencia dada por la muestra formada únicamente por zircona amorfa o precipitada. Esta banda aumenta en anchura al aumentar dicho contenido lo que es característico de la formación de hidróxido de zirconio amorfo.

En la figura 137 (A, B, C) se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a cada una de las relaciones cuando la pérdida en peso relativa de todos los casos es aproximadamente del 50%.

En la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} los tres espectros infrarrojos no presentan ningún cambio apreciable respecto de la muestra gelificada original, manteniéndose la posición de la banda principal centrada a 3436 , 3402 y 3436 cm^{-1} para las relaciones 84/16, 50/50 y 25/75 respectivamente.

La relación 50/50 sigue exhibiendo las bandas correspondientes a las vibraciones C-H, situadas por debajo de 3000 cm^{-1} , las cuales son de bastante intensidad. En la relación 25/75, estas bandas son un poco más intensas que en la muestra gelificada original, en la cual aparecían como ligeros hombros. No puede decirse que hayan aumentado o disminuido en intensidad puesto que dicha intensidad depende en gran medida del peso de muestra utilizado en la determinación del espectro infrarrojo.

La banda correspondiente a agua libre, también se mantiene aproximadamente constante, tanto en intensidad, cuando se compara con la banda más intensa de la zona anterior, así como

en posición. Sin embargo, en función del contenido en zirconio la tendencia que muestra la parte final (de menores frecuencias) de la banda es totalmente diferente. Para la relación 84/16 se presenta como una banda bastante simétrica, mientras que para la relación 25/75 pierde dicha simetría a menor frecuencia. Esto es consecuencia de la formación de bicarbonato de zirconio. Pese al alto contenido en zirconio en la relación 25/75 no se observan claramente las bandas atribuidas a este compuesto, situadas a 1570 y 1343 cm^{-1} . Bandas que si son apreciables en la muestra formada únicamente por zircona.

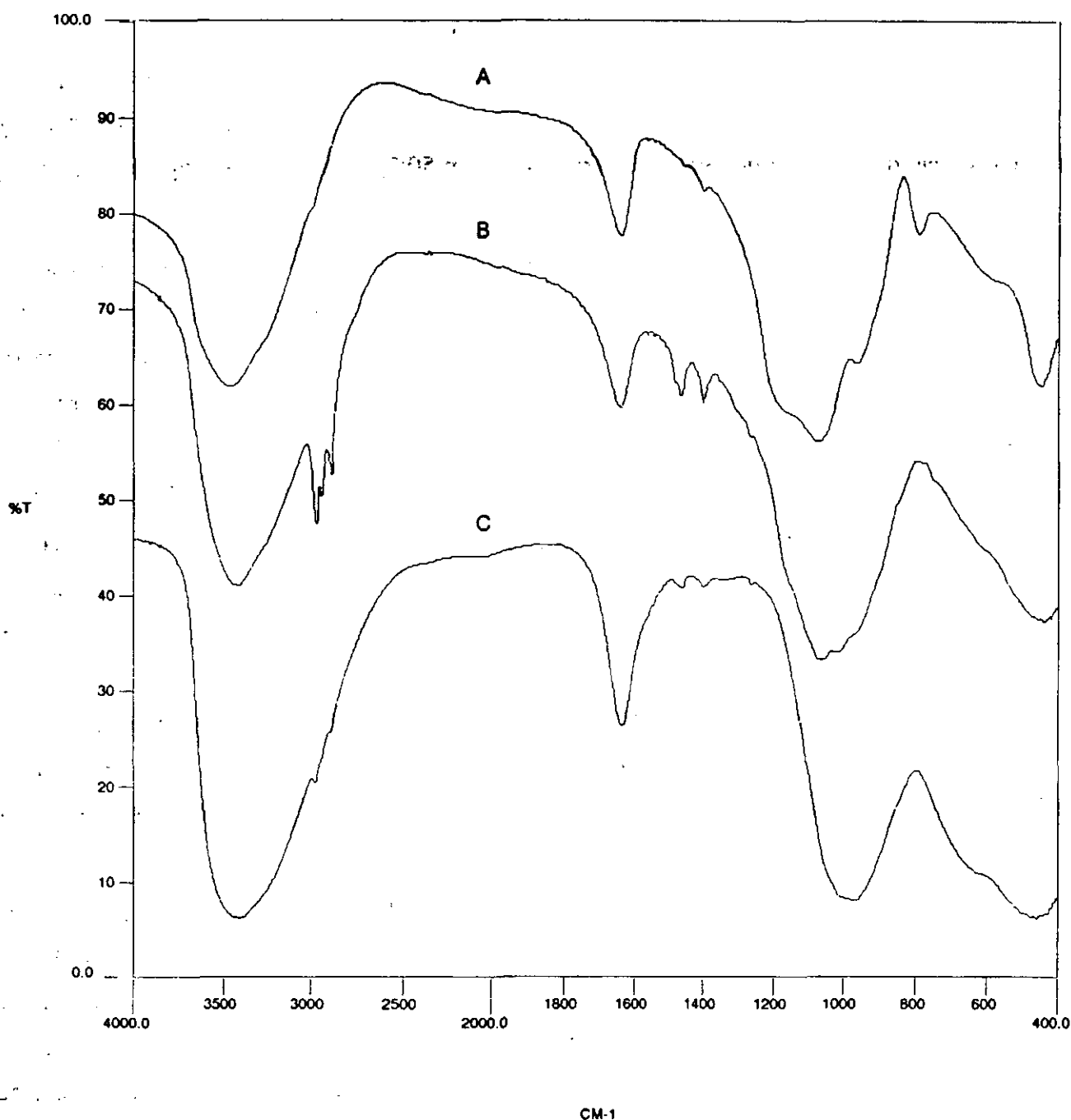


Figura 137.- Espectros infrarrojos de la etapa de secado de los geles de diferentes relaciones molares sílice/zircona cuando la pérdida en peso es del 50% donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

En la zona comprendida entre los 1400 y 800 cm^{-1} , la relación 84/16 tampoco presenta ningún cambio apreciable, aunque la banda correspondiente a la componente LO aumenta ligeramente en anchura. Siguen manteniéndose tanto la forma como la posición de las bandas situadas a 1072 y 964 cm^{-1} .

En la relación 50/50 si se aprecia un cambio significativo. A primera vista se observa como la totalidad de las bandas aumentan en anchura y como la componente LO, situada a 1160 cm^{-1} , aumenta su intensidad hasta aproximarse a la de la componente TO, situada a 1072 cm^{-1} . Pero con respecto a la muestra original los cambios más importantes se producen en las bandas situadas a 1025 y 973 cm^{-1} . Ambas bandas aumentan ligeramente en intensidad, lo que puede ser motivado por dos factores: el primero de ellos sería como consecuencia del aumento en anchura de la banda de 1072 cm^{-1} , manteniéndose constantes las bandas de 1025 y 973 cm^{-1} , y el segundo sería debido al aumento en intensidad de estas dos bandas. Estos dos factores únicamente podrán ser analizados mediante la deconvolución espectral. Si se supone que el aumento en intensidad es producido por el segundo factor, esto implicaría que se han formado más enlaces Si-O-Zr, (banda de 1025 cm^{-1}), así como más grupos Si-OH, lo que estaría de acuerdo con la suposición anterior respecto a que el TEOS no se encuentra totalmente hidrolizado. En este caso el TEOS seguiría hidrolizándose, durante el proceso de secado, a partir del agua contenida o retenida por el hidróxido de zirconio o en el gel.

En el espectro infrarrojo correspondiente a la relación 25/75 sucede lo mismo que para el de la relación 84/16, es decir, no se aprecia ningún cambio importante, manteniéndose las bandas de 1003 y 967 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones Si-O-Zr y Si-OH respectivamente.

En la última zona de análisis, 800-400 cm^{-1} , la relación 84/16 sigue presentando las mismas características que la muestra inicial. Se observa la banda nítida situada a 791 cm^{-1} correspondiente a la vibración de la estructura SiO_4 , así como el hombro situado a 584 cm^{-1} , y la banda situada a 450 cm^{-1} correspondiente a la flexión O-Si-O. Esta banda parece que aumenta en anchura aunque puede ser debido a la utilización de una mayor cantidad de muestra en la realización del espectro.

Los espectros correspondientes a las relaciones 50/50 y 25/75 siguen manteniendo la forma inicial, formada por un hombro situado a 618 cm^{-1} que aumenta en intensidad y anchura al aumentar el contenido en zirconio, y que es atribuido a los enlaces Zr-O-Zr, así como la banda centrada a 461 y 468 cm^{-1} para ambas muestras respectivamente. Al igual que sucedía en la relación 84/16, en estas relaciones parece observarse un cierto aumento en la anchura total de esta banda.

En la figura 138 (A, B, C) se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a las diferentes relaciones sílice/zircona cuando la pérdida en peso relativa es del 100%.

En la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} , el espectro infrarrojo correspondiente a la relación 84/16 presenta un gran cambio con respecto a los anteriores. Este cambio es producido por una disminución en la anchura total de la banda. Esta sigue centrada a 3436 cm^{-1} siendo la más intensa, pero las bandas que se encontraban a mayor y menor frecuencia respecto de ella pierden una gran intensidad y, en consecuencia mediante el proceso de secado, se ha conseguido eliminar gran parte del agua que se encontraba formando parte de la estructura, así como la generada mediante el proceso de policondensación de los grupos Si-OH principalmente. En este espectro se observan ahora una banda situada a 2977 cm^{-1} que es consecuencia de la retención, por parte de la muestra, tanto de etanol como de propanol.

El espectro infrarrojo de la muestra 50/50 se comporta de forma diferente al de la relación 84/16, así como respecto de los espectros infrarrojos anteriores de la misma relación. La banda más intensa sigue centrada a 3402 cm^{-1} , pero se observa como el hombro situado a menor frecuencia, sobre los 3200 cm^{-1} , aumenta en intensidad con respecto a la banda más intensa, produciendo un aumento en la anchura total de la banda. Esto implica que hay una mayor cantidad de agua en la muestra. También se observa claramente como la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos C-H disminuyen drásticamente. Mientras que para las muestras anteriores estas bandas se apreciaban nítidamente, para esta muestra las bandas sobresalen débilmente. Esta disminución es consecuencia de la hidrólisis total del TEOS, de forma que, el etanol generado por la misma, se ha ido eliminando del medio. Esto se verifica en cierta medida con el aumento en intensidad de la banda situada a 1634 cm^{-1} que se comentará posteriormente.

La relación 25/75 muestra un comportamiento bastante similar. La banda centrada a 3436 cm^{-1} aumenta en anchura, sobre todo por debajo de esta frecuencia, lo que puede ser asignado a una mayor cantidad de agua libre en la muestra. Todavía se siguen apreciando las bandas correspondientes a los grupos CH y por tanto existen alcoholes dentro de la estructura formada y que no han sido eliminados.

Por tanto, en esta zona de análisis la relación 84/16 presenta un decrecimiento en anchura de la banda principal, que es asignado a la pérdida de alcoholes y agua de su superficie. En las relaciones 50/50 y 25/75 el comportamiento es diferente. Aunque se eliminan estos compuestos de la superficie es muy probable que no todo el TEOS se encuentre hidrolizado y dicha hidrólisis continúe durante el proceso de secado. Posteriormente se produce la policondensación de los grupos Si-OH que generan una molécula de agua, produciendo un

aumento en la anchura de la banda situada sobre los 3200 cm^{-1} , frecuencia donde vibran las tensiones de agua molecular unida a ella misma mediante puente de hidrógeno.

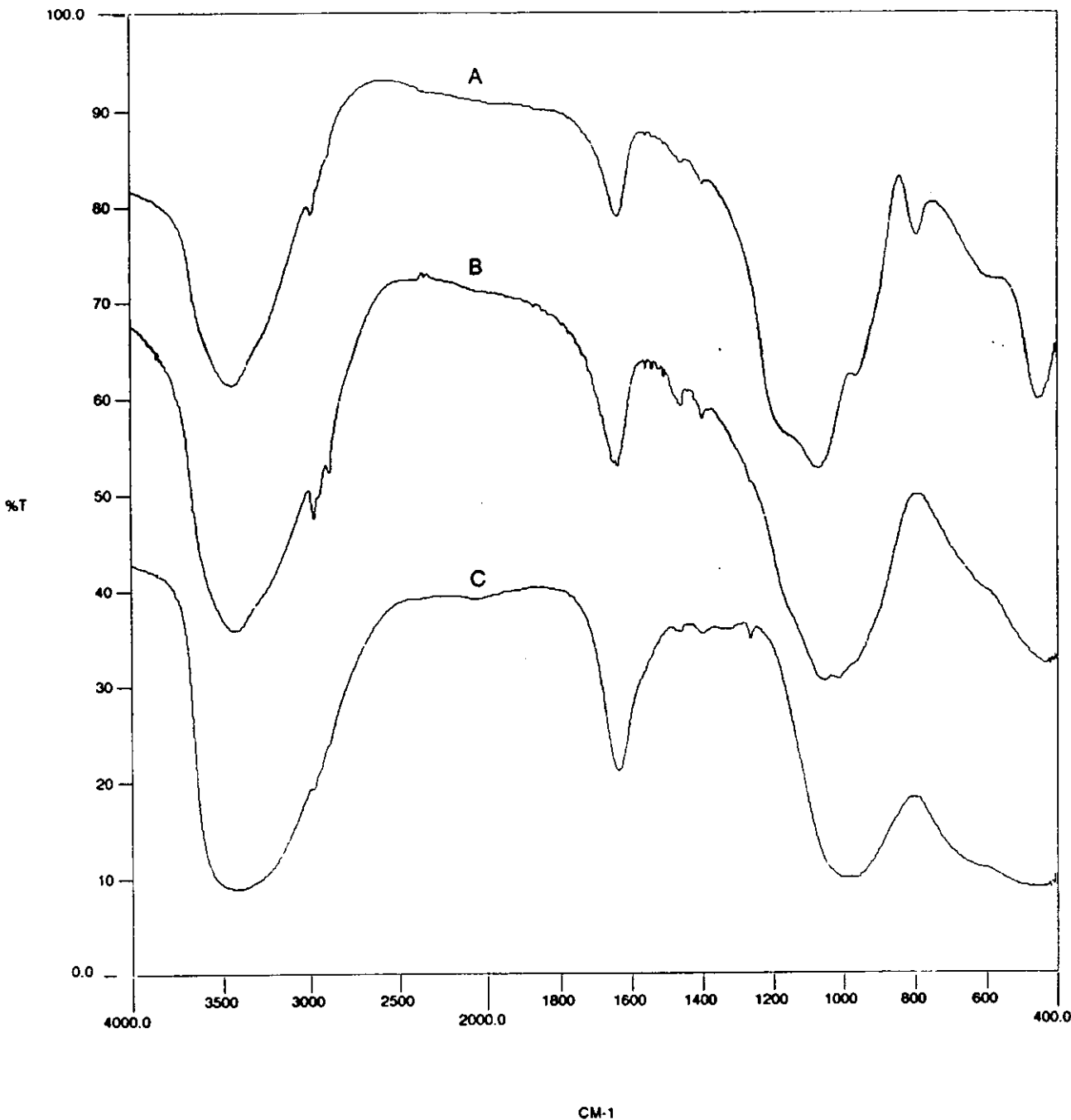


Figura 138.- Espectros infrarrojos de la etapa de secado de los geles de diferentes relaciones molares sílice/zircona cuando la pérdida en peso es del 100% donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

Para la relación 84/16, la banda situada a 1636 cm^{-1} disminuye la intensidad respecto a la banda de 3436 cm^{-1} , indicando la pérdida de agua libre. Sin embargo, tanto la relación 50/50 como la 25/75 presentan un aumento en su intensidad relativa. Este aumento es atribuido a la

no total hidrólisis del TEOS, puesto que, como se comentó anteriormente, la posterior hidrólisis y policondensación genera moléculas de agua que pueden establecerse bien como agua libre, produciendo un aumento en la intensidad de esta banda (a 1636 cm^{-1}) o bien uniéndose por puente de hidrógeno a grupos Si-OH ó Zr-OH ó a ella misma, generando un aumento en la anchura de la banda situada a 3436 y 3401 cm^{-1} para las relaciones 50/50 y 25/75 respectivamente.

En la zona comprendida entre los 1400 y 800 cm^{-1} , la relación 84/16 no muestra cambios apreciables en las componentes LO y TO de la tensión Si-O-Si, situándose, al igual que en la muestra original, a 1182 y 1072 cm^{-1} respectivamente, cuando el secado es del 50%. Sin embargo, esta muestra si presenta un cambio apreciable en la banda situada a 965 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones Si-O de los grupos Si-OH. La intensidad de esta banda decrece y se hace menos apreciable hasta casi solaparse con la banda situada a 1072 cm^{-1} . Esta disminución implica una pérdida de grupos Si-OH que se eliminan por policondensación de los mismos. Este resultado está de acuerdo con la disminución apreciada en la banda centrada a 3436 cm^{-1} y, principalmente, con el hombro situado alrededor de 3650 cm^{-1} , que es el correspondiente a los grupos Si-OH unidos entre sí mediante puentes de hidrógeno.

La relación 50/50 no presenta ningún cambio en el hombro correspondiente a la componente LO situado a 1160 cm^{-1} , así como en la transmitancia de la banda situada a 1072 cm^{-1} , correspondiente a la componente TO. Sin embargo, si se observa como las bandas situadas a 1025 y 973 cm^{-1} aumentan ligeramente su intensidad respecto de la banda de 1072 cm^{-1} , indicando que hay un mayor número de enlaces Si-O-Zr así como grupos Si-OH, lo que confirma que la hidrólisis del TEOS no ha sido total en el proceso de adición de agua de hidrólisis hasta la gelificación, lo que es debido a que la mayor parte de dicho agua sería retenido por el hidróxido de zirconio para formar agua de hidratación.

En esta zona, la relación 25/75 no muestra ningún cambio, ni en la posición de la banda principal ni en la aparición de ninguna banda nueva. Únicamente se observa como la transmitancia disminuye de una forma acusada alrededor de los 800 cm^{-1} . Esta disminución es debida a la alta concentración de zirconio en la muestra. El espectro infrarrojo de la muestra formada únicamente por zircona precipitada no posee bandas en esta zona pero si a menor frecuencia, de tal forma que el conjunto total se encuentra comprendido entre los 1100 y 400 cm^{-1} . En esta zona, la zircona experimenta una gran disminución de la transmitancia, debido a la alta absorción que muestran los enlaces Zr-O-Zr los cuales son los mayoritarios en la relación 25/75.

En la zona comprendida entre los 800 y 400 cm^{-1} , la relación 84/16 no presenta ningún cambio importante. Se siguen observando las bandas situadas a 794 y 450 cm^{-1} así como el hombro situado a 579 cm^{-1} . La relación 50/50 tampoco presenta ningún cambio ni en posición ni en intensidad relativa. Sin embargo en la relación 25/75 se observa como el hombro situado a 618 cm^{-1} aumenta su intensidad relativa respecto de la banda de 468 cm^{-1} y ésta a su vez aumenta ligeramente su anchura media.

Como resumen final del proceso de secado puede decirse que mientras que la relación 84/16 elimina agua de su estructura, las relaciones 50/50 y 25/75 no lo hacen debido a la no hidrólisis total del TEOS durante los anteriores períodos de adición e hidrólisis. La hidrólisis del TEOS se produce en el secado de las muestras posiblemente debido a la reacción del agua que contiene el hidróxido de zirconio.

IV.3.6.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA ETAPA DE SECADO DE UN GEL DE SÍLICE.

INTRODUCCIÓN.

De igual forma que se realizó en los procesos de adición e hidrólisis, en este apartado todas las representaciones gráficas estarán comprendidas entre el 0% y el 100% de pérdida en peso relativa, calculada a partir de la pérdida en peso real. Dicha pérdida en peso real se expuso en la Tabla XX del apartado anterior.

ZONA DE ANÁLISIS: 4000-2000 cm^{-1} .

En esta zona de análisis tienen lugar las vibraciones de tensión de las especies Si-OH así como las debidas a agua molecular ya sea libre, unida entre ella o a grupos Si-OH por puente de hidrógeno. Debido a la alta pérdida en peso real que presenta esta muestra es de esperar que las bandas correspondientes a estas vibraciones se modifiquen en cierta medida.

En la figura 139 se presentan las evoluciones de las bandas situadas a 3800, 3630 y 3520 cm^{-1} .

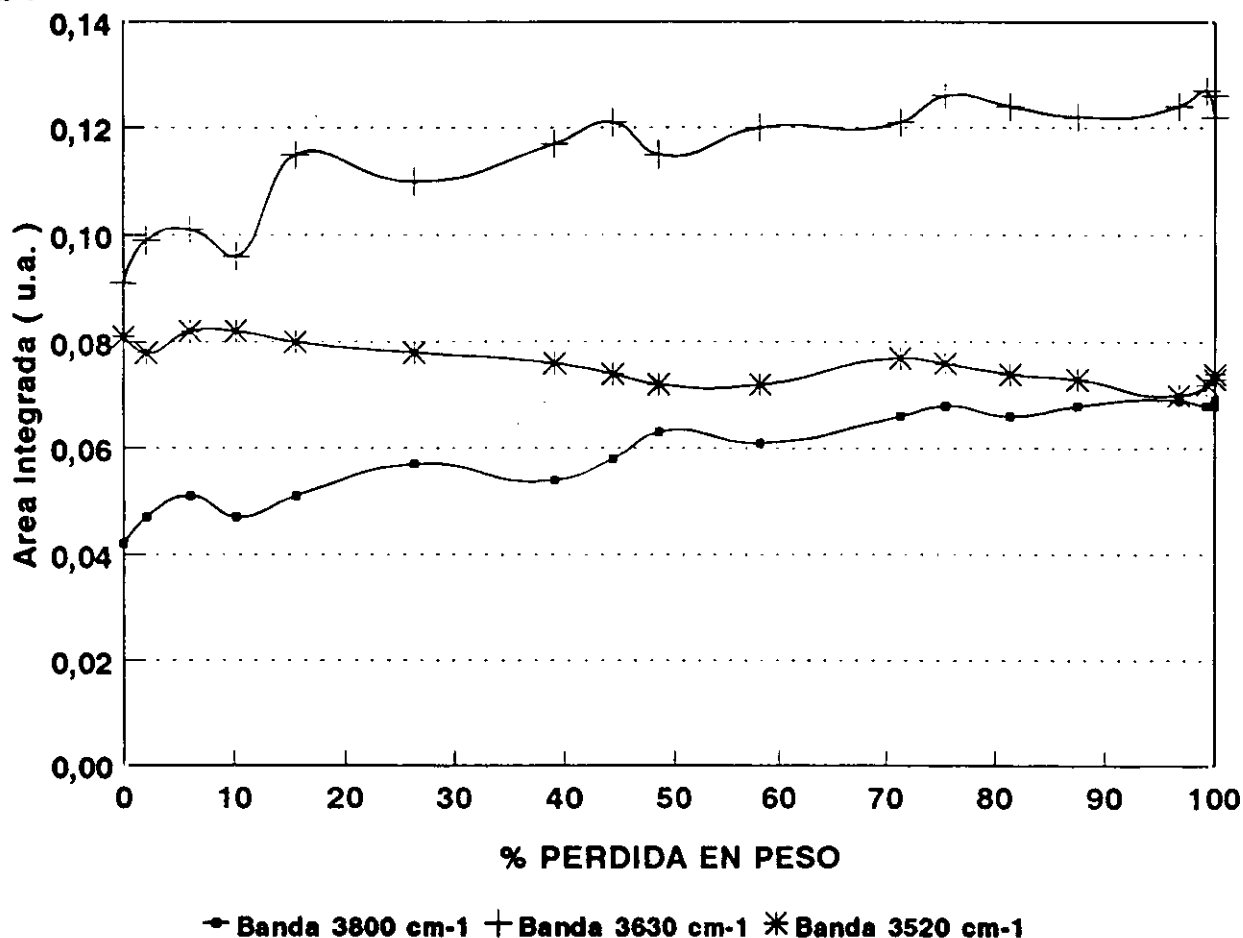


Figura 139.- Evolución de las bandas situadas a 3800, 3630 y 3520 cm^{-1} durante la etapa de secado de un gel de sílice.

La tendencia que presenta la vibración de los grupos OH procedentes de los Si-OH libres, 3800 cm^{-1} , es a aumentar continuamente desde el inicio del secado hasta el 75% de pérdida en peso relativa a partir del cual, permanece prácticamente constante. Este incremento inicial puede ser debido a dos factores. El primero de ellos es consecuencia de la no hidrólisis total del TEOS durante las etapas de adición y gelificación, de forma que, la alta relación molar de agua presente produzca su hidrólisis posterior. Ahora bien, si existiera una gran cantidad de TEOS generaría en el espectro infrarrojo las bandas características de los grupos CH y no se observan ni a frecuencias menores de 3000 cm^{-1} ni en la zona de $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Además, el incremento que se produce es de aproximadamente el 30% en la intensidad total de la banda lo que implicaría que un 30% del TEOS, como mínimo, estaría sin hidrolizar y de acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior relativo a la hidrólisis esto es imposible. Por lo tanto el TEOS se encuentra totalmente hidrolizado.

El segundo factor sería consecuencia de la eliminación parcial de moléculas de agua, por efecto del secado, unidas mediante puente de hidrógeno a los grupos Si-OH. Esto implicaría una disminución en la banda del 3520 cm^{-1} y esto es lo que sucede como se verá al comentar dicha banda.

La evolución de la banda situada a 3630 cm^{-1} , atribuida a la unión por puente de hidrógeno de dos grupos Si-OH, al igual que sucedía con la banda anterior, tiende a aumentar continuamente desde el inicio del secado hasta el 75% de pérdida en peso relativa. El incremento que sufre la banda es del 17% aproximadamente y es debido a la eliminación del agua unida mediante puente de hidrógeno a grupos Si-OH, de forma que, estos grupos se unen posteriormente entre ellos por el mismo tipo de enlace. Al comienzo del secado, la proporción de grupos Si-OH libres a Si-OH unidos mediante puente de hidrógeno es de 1:2 mientras que cuando la pérdida en peso es del 70% dicha proporción pasa a ser de 1:1,7 es decir, cuando se eliminan los grupos Si-OH unidos a agua por puente de hidrógeno tienden a formar preferentemente Si-OH libres.

La tendencia de la banda situada a 3520 cm^{-1} , correspondiente a la unión por puente de hidrógeno de agua a grupos Si-OH, es inversa a las dos bandas anteriores, es decir, a disminuir desde el primer momento del secado, para luego mantenerse constante a partir del 75% de pérdida en peso. La intensidad de esta banda es menor que la de la banda situada a 3630 cm^{-1} indicando que los grupos Si-OH tienden a unirse preferentemente entre ellos por puente de hidrógeno antes que a moléculas de agua, debido probablemente a la mayor constante de fuerza existente entre los enlaces $\text{H}\cdots\text{O}$ entre dos grupos Si-OH y los mismos enlaces entre un grupo Si-OH y H_2O .

En la figura 140 se muestran las tendencias de las bandas situadas a 3400, 3250 y 3150 cm^{-1} .

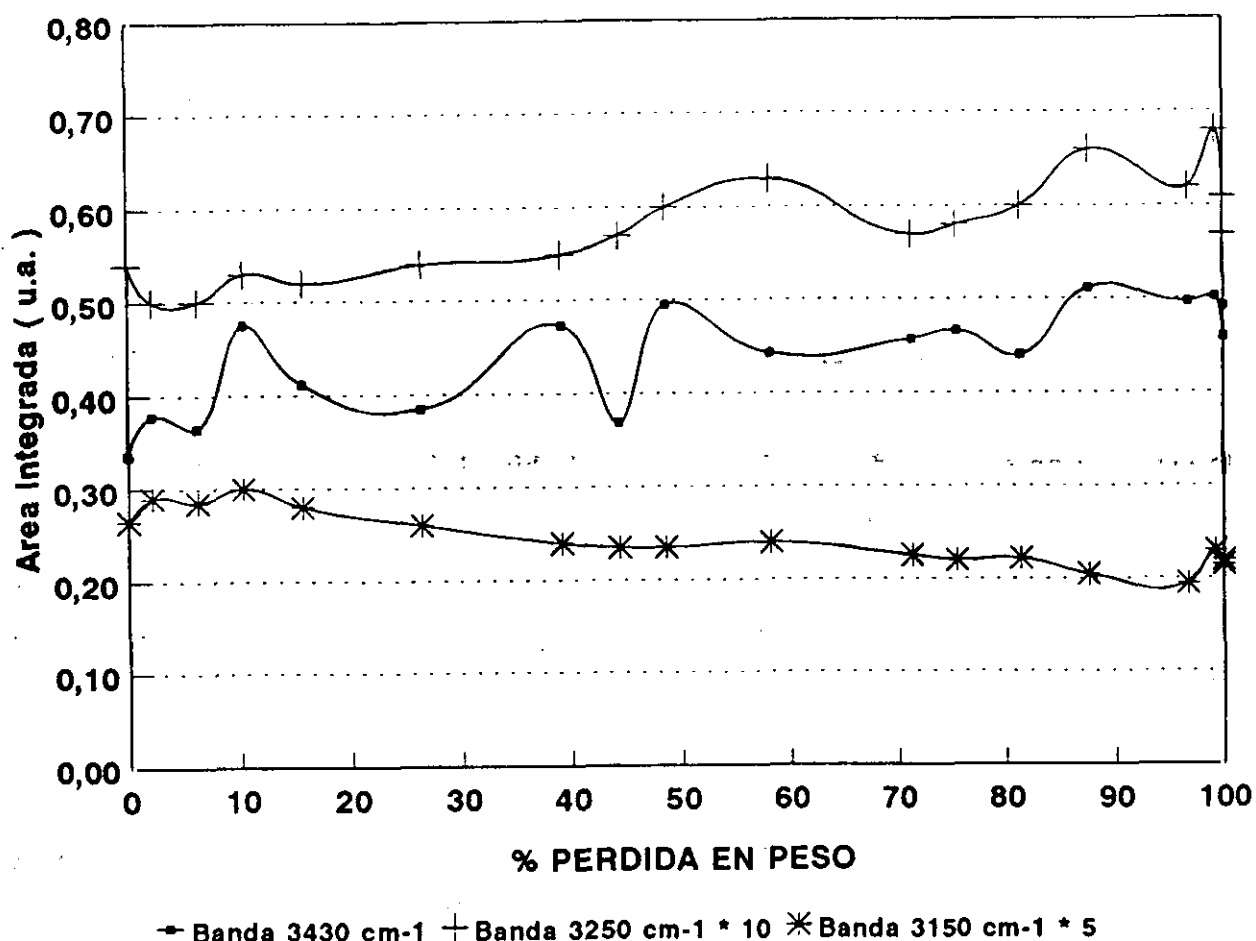


Figura 140.- Evolución de las bandas situadas a 3400, 3250 y 3150 cm^{-1} durante la etapa de secado de un gel de sílice.

La evolución de la banda situada a 3400 cm^{-1} , correspondiente a agua molecular libre y también debida a los grupos OH del etanol que todavía está presente en el gel, es a aumentar ligeramente hasta el 70% de pérdida en peso y a partir de aquí hasta el 100% sufre un incremento más acusado. Es de tener en cuenta que esta banda también la posee el KBr, sin embargo, su intensidad es del orden de 4 veces menor, con lo cual la contribución será aproximadamente la debida tanto al agua como al etanol.

Esta banda está asignada a agua molecular que es la que se debería eliminar principalmente y por lo tanto la banda tendería a disminuir progresivamente. Sin embargo, sucede todo lo contrario. Cuando se realizó el cálculo de la pérdida en peso, éste se hace a partir de un peso inicial y final. Sin embargo, cuando se realiza el espectro infrarrojo, la muestra se mezcla con KBr y se muele en un mortero de ágata. Cuando se produce esta molienda se rompe la muestra, de forma que, bastante cantidad de las moléculas de agua y alcohol existentes

en su interior pueden eliminarse por evaporación, consiguiendo, al final del proceso, una muestra con una proporción bastante similar de agua y alcohol, lo que implica la obtención de el mismo área integrada en cada una de las muestras.

La evolución que presenta la banda situada a 3250 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión O-H de moléculas de agua unidas por puente de hidrógeno, es muy similar a la banda anterior, incrementándose ligeramente desde el inicio del secado hasta el final del mismo. Aquí se encuentra el mismo problema que el correspondiente al agua molecular, es decir, que el proceso de realización del espectro infrarrojo implica la evaporación o eliminación de este tipo de agua, de forma que siempre se obtiene la misma contribución en el espectro infrarrojo.

La banda correspondiente a agua condensada capilarmente, 3150 cm^{-1} , permanece constante prácticamente durante todo el proceso de secado, indicando que la muestra siempre tiene la misma cantidad de agua condensada en los poros. Al igual que se comentó para las bandas anteriores, puede suponerse que el proceso de molienda rompe la estructura tridimensional del gel sólido, de forma que, se obtiene finalmente un tamaño de partícula medio tal que siempre contenga el mismo tamaño de poro, donde el agua que poseen no sea eliminada. Así, se obtiene siempre aproximadamente la misma contribución del área encerrada por esta banda al espectro infrarrojo total.

Para finalizar con esta zona, puede decirse que mientras que los grupos Si-OH, ya sean libres, unidos entre sí por puente de hidrógeno o unidos, mediante el mismo tipo de enlace, a moléculas de agua, no les afecta, en cierta medida, la eliminación de dicho agua del medio. Las bandas atribuidas al agua molecular si son afectadas lo que es debido al proceso de molienda que sufre la muestra al obtener la pastilla para la determinación de su espectro infrarrojo.

ZONA DE ANÁLISIS: $1800\text{-}865\text{ cm}^{-1}$.

Para todo tipo de muestras que contengan sílice, esta zona de análisis es probablemente la más importante, puesto que se producen las vibraciones de tensión asimétrica de la red Si-O-Si. Como se comentó ya en el proceso de hidrólisis, estas vibraciones son degeneradas y se producen a 1170 cm^{-1} aproximadamente para la componente LO y a 1070 cm^{-1} para la componente TO. Además de estas dos vibraciones se produce otra situada sobre los 960 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de enlace Si-O de los grupos Si-OH.

En la figura 141 se muestra la evolución presentada por la banda situada a 1640 cm^{-1} correspondiente a la vibración de flexión de agua molecular.

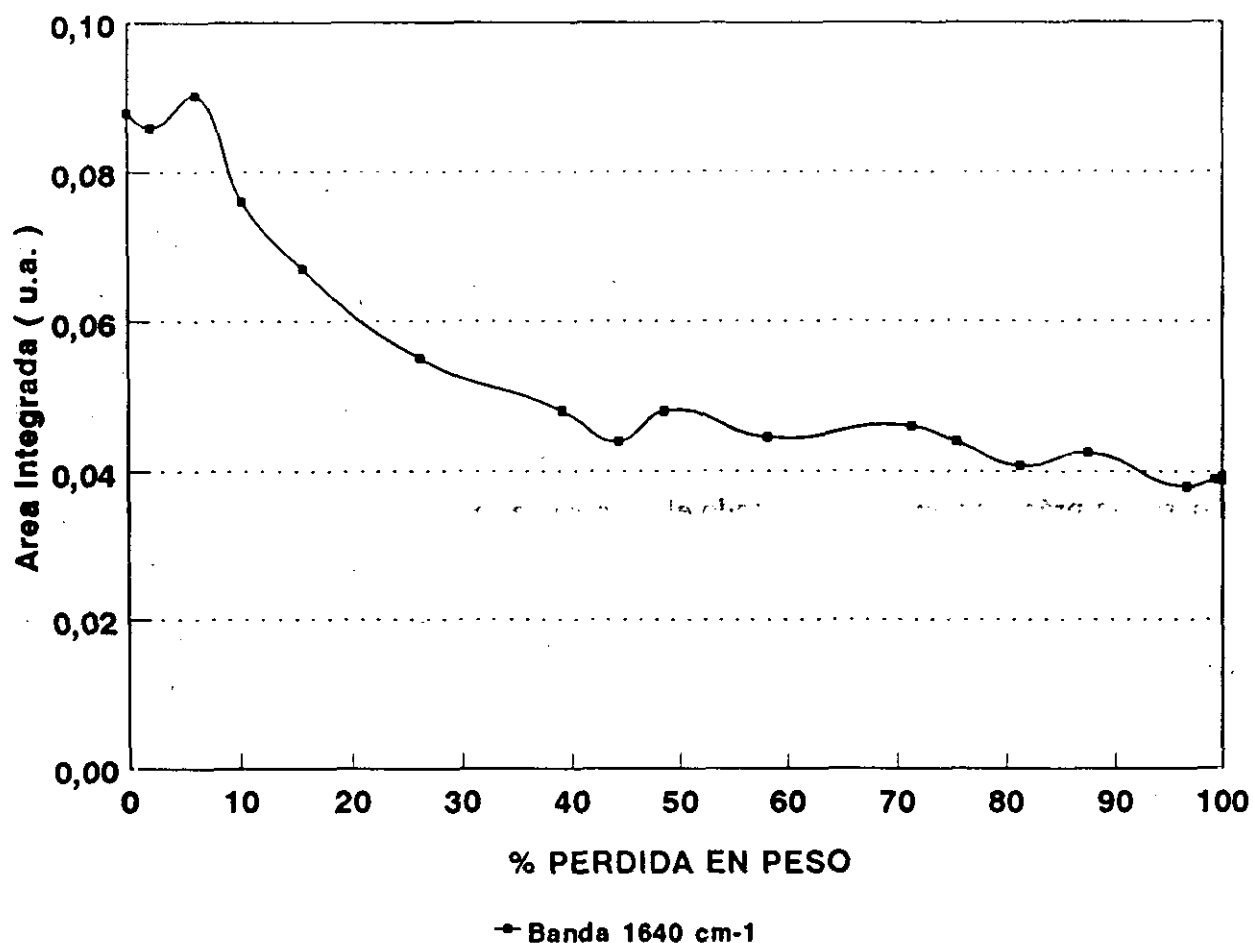


Figura 141.- Evolución de la banda situada a 1640 cm⁻¹ durante la etapa de secado de un gel de sílice.

Dado que esta banda también la posee el KBr, utilizado como diluyente, el área integrada final será la producida por la contribución tanto del KBr como del agua de la muestra. Como puede observarse, la tendencia de la banda en los primeros momentos del secado es a disminuir rápidamente hasta aproximadamente el 30% de pérdida en peso relativa, momento a partir del cual, la banda tiene una tendencia decreciente pero muy débil. Por tanto, a medida que avanza el proceso de secado, el agua libre se elimina paulatinamente siendo más rápida al inicio del proceso.

En la figura 142 se muestran las tendencias desarrolladas por las componentes LO y TO de la vibración de tensión asimétrica Si-O-Si situadas a 1170 y 1070 cm⁻¹.

Como puede observarse, la evolución que presenta la banda de 1170 cm⁻¹ es a permanecer constante durante el proceso de secado. Esto implica que no se forman más enlaces Si-O-Si y, por lo tanto, dichos enlaces se van generando durante el proceso de policondensación hasta que se forma una estructura tridimensional estable, período en el que gelifica la muestra.

Posteriormente, no se produce ningún enlace Si-O-Si, o bien son tan escasos los que se forman que no son detectables mediante el análisis de deconvolución espectral, estando comprendidos dentro del error experimental.

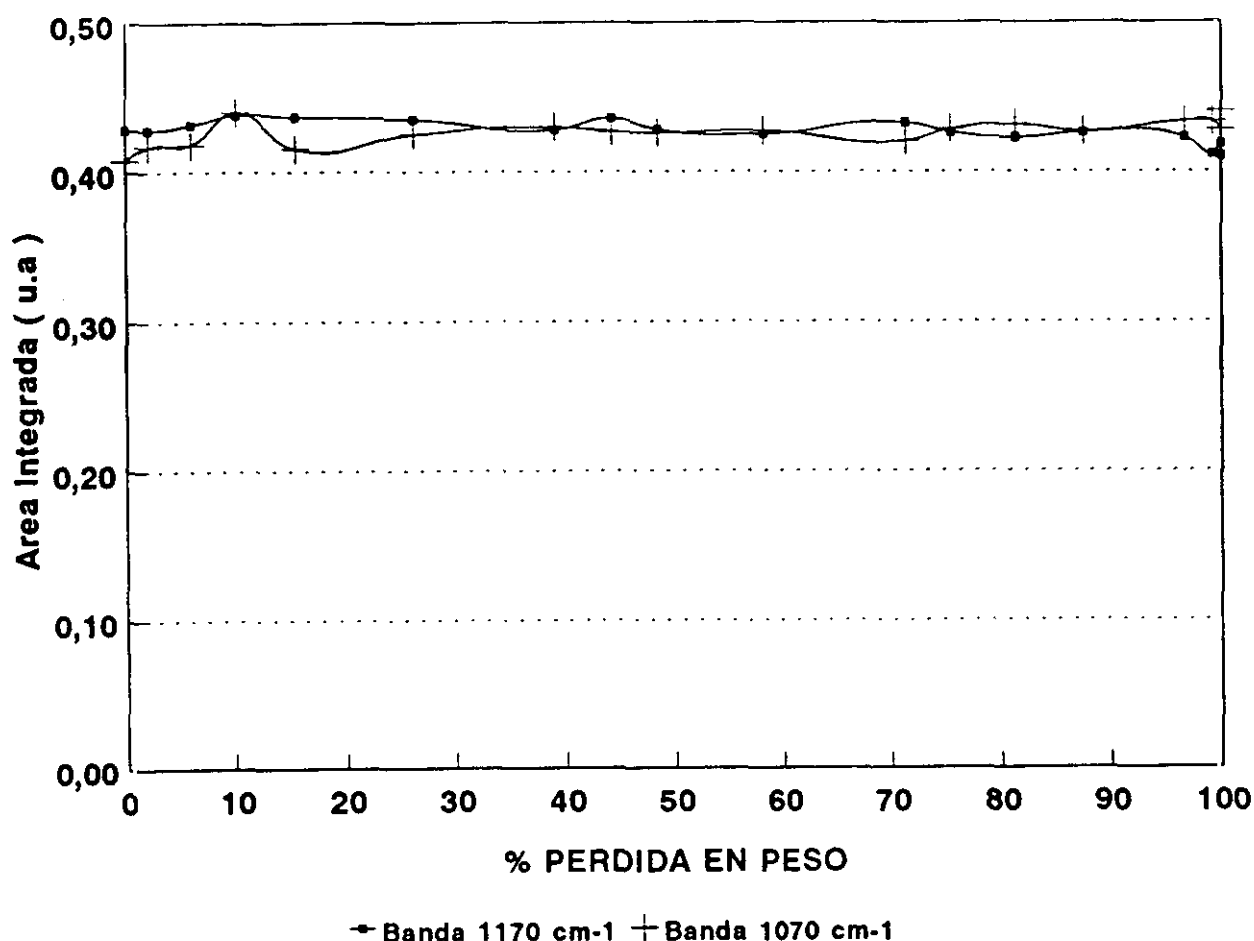


Figura 142.- Evolución de las bandas situadas a 1170 y 1070 cm^{-1} durante la etapa de secado de un gel de sílice.

La evolución de la componente TO, como era de esperar, es totalmente similar a la banda anterior, puesto que el tipo de enlace es el mismo, y en consecuencia, el proceso de secado no conlleva la formación de un mayor número de enlaces Si-O-Si, sino únicamente la eliminación tanto del agua, así como, de los alcoholes adicionados y generados por la hidrólisis del TEOS.

En las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión Si-O-Si existe otro aspecto fundamental que no se ha tenido en cuenta en su estudio, siendo éste la evolución en la anchura de las bandas en función del secado. En la figura 143 se muestra como varía dicha anchura.

Como puede observarse, la anchura media se mantiene constante hasta el 70% del secado en ambas bandas para luego incrementarse y volver a estabilizarse a partir del 85%. Este

incremento en la anchura es atribuido a la formación de una estructura tridimensional más estable que proviene de la contracción que sufre la muestra por efecto de la eliminación del agua y alcoholes. De esta forma, los tetraedros de SiO_4 se encuentran a menor distancia lo que produce un aumento en la anchura de las bandas.

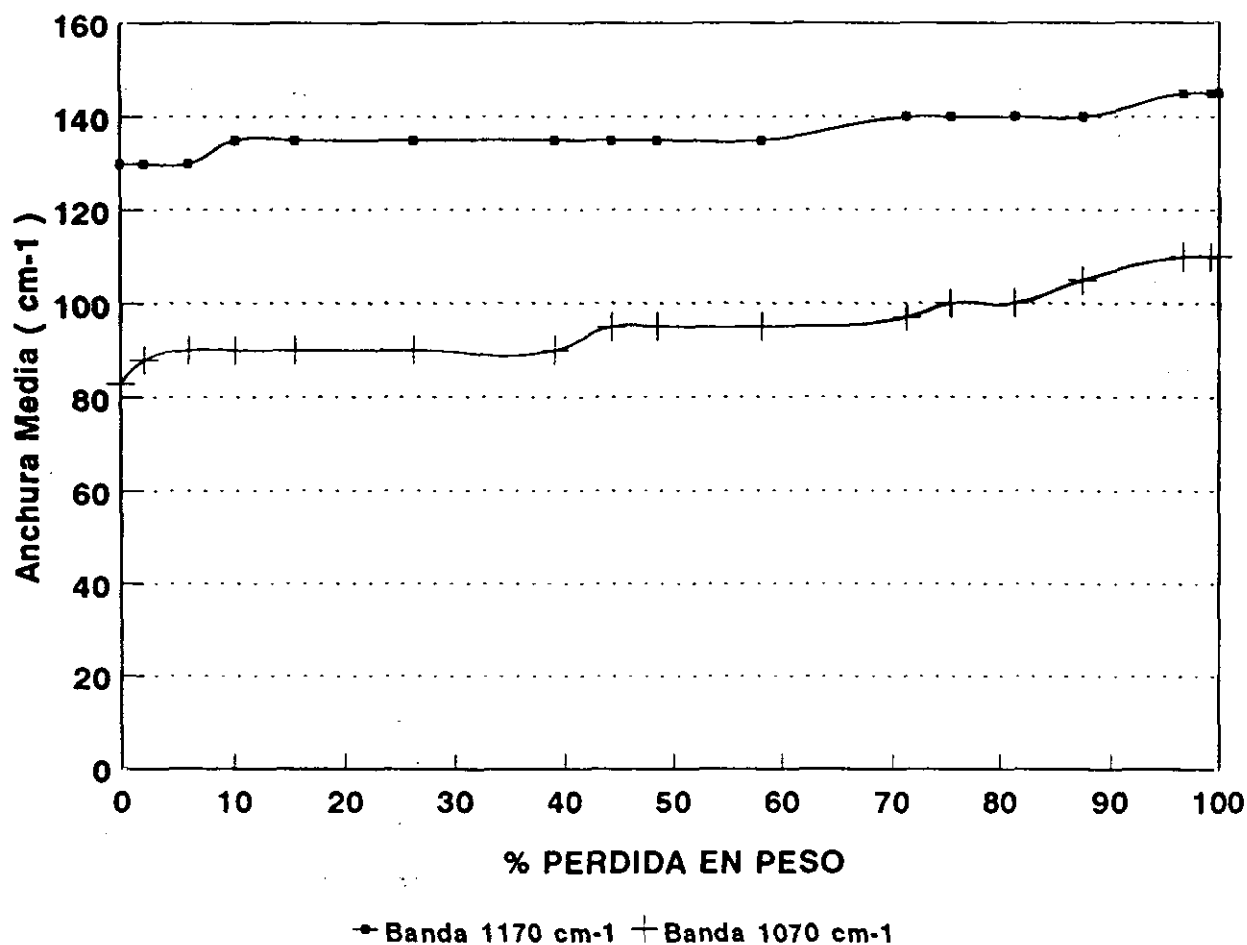


Figura 143.- Evolución de la anchura media de las bandas situadas a 1170 y 1070 cm^{-1} durante la etapa de secado de un gel de sílice.

En la figura 144 se muestran las tendencias de las bandas situadas a 962 y 916 cm^{-1} .

La banda situada a 962 cm^{-1} está asociada a la banda de 3800 cm^{-1} . Como puede comprobarse, la banda tiende a aumentar ligeramente desde el inicio del proceso de secado hasta la finalización del mismo. Por tanto, esto implica que existen un mayor número de grupos Si-OH en la muestra que son generados bien por la ruptura del puente de hidrógeno entre dos grupos Si-OH vecinales o bien mediante la ruptura del enlace de hidrógeno existente entre un grupo Si-OH y una molécula de agua. Como se vio al comentar las bandas en la zona de 4000-2000 cm^{-1} , la banda que disminuía en intensidad era la correspondiente a estos últimos enlaces, por tanto, el incremento que se produce en la banda de 962 cm^{-1} es atribuida a la eliminación

de agua que se encontraba unida a grupos Si-OH.

La banda situada a 916 cm^{-1} es una banda especial y solo hace mención a ella el trabajo de Krol y Lierop (160) indicando que únicamente aparece en estructuras de sílice en cuya obtención se haya utilizado una alta concentración o relación molar de agua, siendo asignada a la vibración de grupos silanoles geminales, $=\text{Si}(\text{OH})_2$. La tendencia que presenta esta banda es, al igual que la anterior, a aumentar constantemente desde el inicio del proceso de secado. Por tanto, también deben ser especies que se encuentran unidas a moléculas de agua que es eliminada mediante el tratamiento a 50°C .

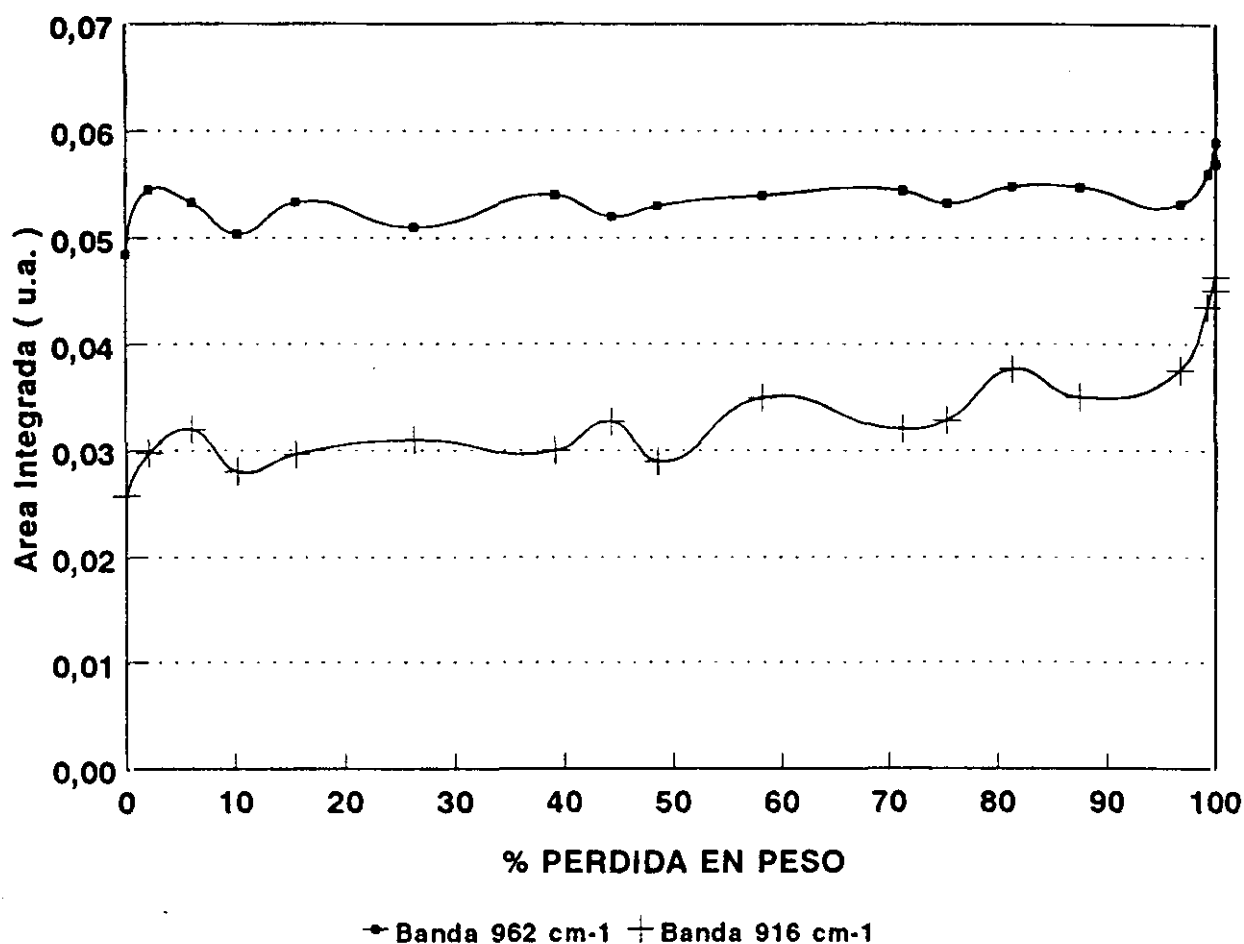


Figura 144.- Evolución de las bandas situadas a 962 y 916 cm^{-1} durante la etapa de secado de un gel de sílice.

Según lo visto hasta ahora, puede afirmarse que no existe la formación de nuevos enlaces Si-O-Si durante el proceso de secado, lo que es debido a la gran estabilidad que presentan los grupos Si-OH, y estos últimos se incrementan como consecuencia de la ruptura del enlace por puente de hidrógeno existente entre ellos y las moléculas de agua.

ZONA DE ANÁLISIS: 800-400 cm^{-1} .

En la zona comprendida entre los 800-400 cm^{-1} , la sílice presenta las vibraciones de flexión del enlace Si-O-Si, así como, las del enlace O-Si-O además de presentar una banda ancha que corresponde a los defectos estructurales.

En la figura 145 se muestran las evoluciones de las bandas situadas a 800, 545 y 461 cm^{-1} .

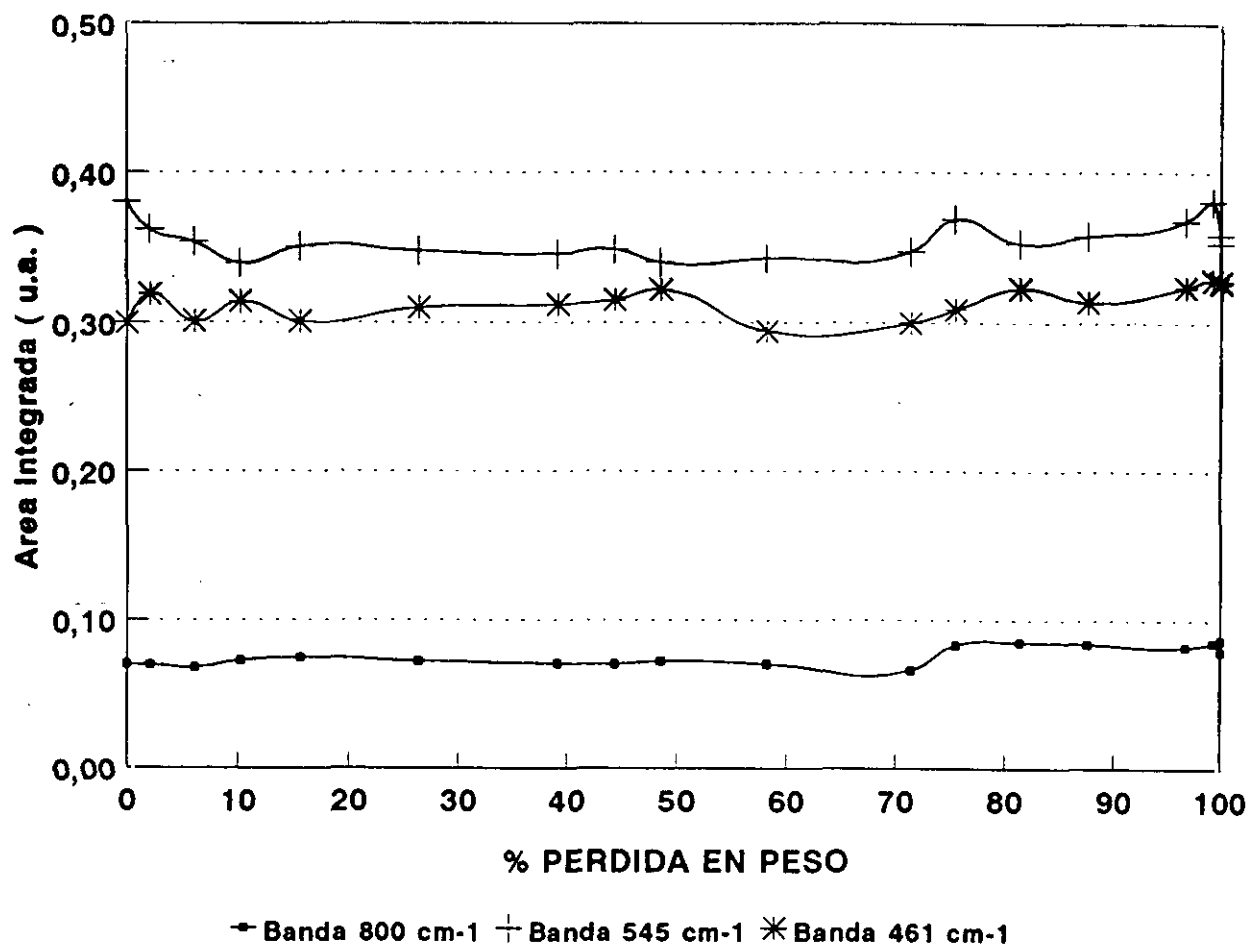


Figura 145.- Evolución de las bandas situadas a 800, 545 y 461 cm^{-1} durante la etapa de secado de un gel de sílice.

La banda situada a 800 cm^{-1} , atribuida al modo de flexión de Si-O-Si, debe estar asociada a las vibraciones de tensión Si-O-Si, situadas a 1170 y 1070 cm^{-1} , y en consecuencia, la tendencia de la misma es a permanecer constante durante todo el proceso de secado. Esta banda también la posee el TEOS, aunque situada a 792 cm^{-1} que se corresponde con la vibración del balanceo del grupo CH_2 . La diferencia existente entre ellas, además del ligero desplazamiento en frecuencias, es la anchura que poseen. Así, mientras que en el TEOS la anchura de la banda es de unos 27 cm^{-1} , en la muestra totalmente hidrolizada y gelificada la anchura alcanza los 50 cm^{-1} , prácticamente el doble. Además, el TEOS posee una pequeña banda a 812 cm^{-1} que informa claramente del proceso de hidrólisis. Esta última banda no aparece en la deconvolución

de los espectros, lo que indica que, la muestra, debido a la alta relación molar agua/TEOS, está completamente hidrolizada.

La banda situada a 545 cm^{-1} es de gran anchura y es atribuida a la deformación de esqueleto de anillos siloxano tetracoordinados (44). La hidrólisis del TEOS, según se comentó en la Introducción, conduce a diferentes especies formadas por dímeros, trímeros y tetrameros. A medida que avanza el proceso de policondensación y formación de una red estructural tridimensional, los dímeros y trímeros se van uniendo entre sí para formar tetrameros que son las estructuras más estables. Así, en el proceso de secado únicamente existen estas especies y como puede comprobarse, según la evolución de la banda, permanecen constantes durante todo el proceso de secado, es decir, la policondensación del producto hidrolizado conduce a la formación de tetrameros cíclicos, puesto que si no fuera así y existieran tanto dímeros como trímeros en el gel, esta banda debería aumentar constantemente indicando su eliminación y la consiguiente formación de tetrameros.

La evolución de la banda situada a 461 cm^{-1} correspondiente a la vibración de flexión del enlace O-Si-O, debido a que este enlace caracteriza a la estructura de sílice, la tendencia es a mantenerse constante al igual que lo hacen los compuestos LO y TO de la vibración de tensión antisimétrica Si-O-Si.

IV.3.7.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA EN LA ETAPA DE SECADO DEL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

ZONA DE ANÁLISIS: 4000-2000 cm^{-1} .

En la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm^{-1} tienen lugar, al igual que en el gel de sílice, las vibraciones correspondientes a los grupos OH y H_2O . Sin embargo, en el caso de la zircona no se observan las vibraciones correspondientes a los grupos Zr-OH libres. Puede decirse que estos grupos no se forman o que, en el caso de formarse, son de tan pequeña concentración que no dan lugar a una banda en el espectro infrarrojo. Además, el hidróxido de zirconio obtenido a partir de TPOZ tiende a adquirir rápidamente agua de hidratación para formar compuestos del tipo $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Por otro parte, en esta muestra existe una banda adicional con respecto al gel de sílice, banda que está situada a aproximadamente 2820 cm^{-1} y que corresponde a la vibración de los grupos OH en bicarbonatos (159,163). A continuación se comentará la evolución de cada una de las bandas que se producen en esta zona de análisis.

En la figura 146 se muestran las tendencias de las bandas situadas a 3590, 3515 y 3419 cm^{-1} .

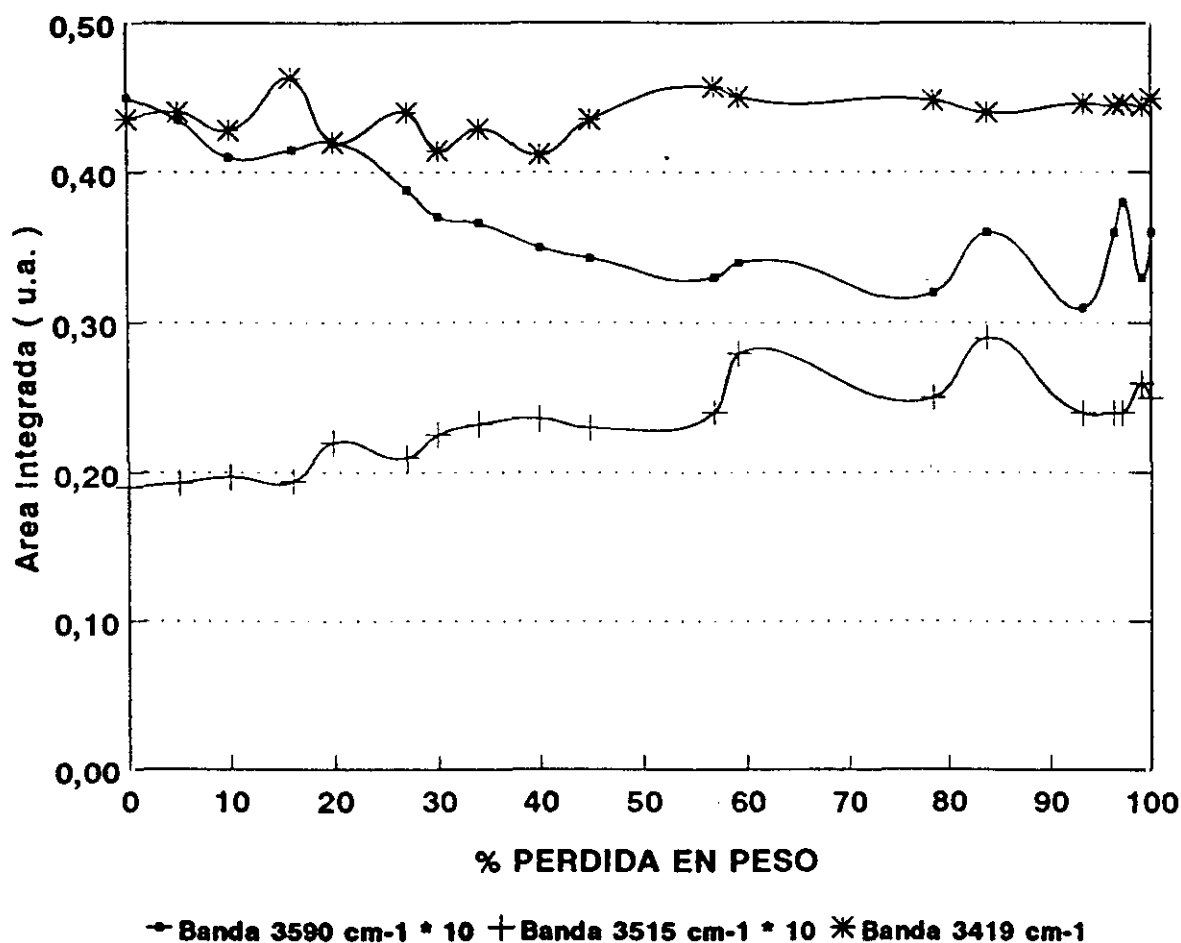


Figura 146.- Evolución de las bandas situadas a 3590, 3515 y 3419 cm^{-1} durante la etapa de secado del precipitado de hidróxido de zirconio.

La banda situada a 3590 cm^{-1} , atribuida a la vibración de tensión de los grupos Zr-OH unidos entre sí mediante puente de hidrógeno, presenta una tendencia a decrecer constantemente, una vez iniciado el proceso de secado, hasta aproximadamente el 60% de la pérdida en peso relativa, momento en el que se mantiene constante hasta el final del proceso. Esto implica que estos enlaces de hidrógeno no son estables y tienden a disminuir, incluso desaparecer cuando se somete a la muestra a tratamiento térmico. Una posible explicación para este decrecimiento es consecuencia del alto campo de fuerzas que generan los iones zirconio, y, en consecuencia, el enlace de hidrógeno entre dos grupos Zr-OH es débil, puesto que, son dos átomos de Zr los que generan dicho campo.

La evolución presentada por la banda situada a 3515 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los grupos OH del Zr-OH unidos mediante puente de hidrógeno a moléculas de agua, al contrario que sucede con la banda anterior, tiende a incrementarse hasta el 60% de la pérdida en peso relativa, es decir, se están formando más especies $\text{Zr-OH}\cdots\text{OH}_2$ en la muestra. A partir del 60% la banda tiende a permanecer constante. Este aumento es debido al decrecimiento correspondiente de la banda de 3590 cm^{-1} , siendo, por tanto, más estables los enlaces $\text{Zr-OH}\cdots\text{HOH}$ que los $\text{Zr-OH}\cdots\text{HO-Zr}$. Aquellos enlaces se forman como consecuencia de la alta concentración de agua existente en la muestra que, como se comentó anteriormente, tiende a estar en forma de agua de coordinación. Además, la ruptura del enlace de hidrógeno de dos grupos Zr-OH conlleva la formación del enlace Zr-O-Zr más una molécula de agua.

La banda situada a 3419 cm^{-1} , correspondiente a agua molecular, también la posee el KBr , pero de bastante menor intensidad, aproximadamente 6 veces, con lo cual la contribución es prácticamente la aportada por el agua de coordinación del hidróxido de zirconio. La tendencia de la banda durante todo el período de secado es a mantenerse constante, es decir, no existe ningún tipo de eliminación. Sin embargo, la muestra pierde peso paulatinamente lo cual implica que algún tipo de agua, y también alcohol que permanezca retenido, debe eliminarse. Probablemente, este agua será la que se encuentre adsorbida físicamente en el precipitado. La no detección mediante la espectroscopía infrarroja puede ser debida a que dicha agua sea eliminada por la molienda durante la preparación de la pastilla. Como todas las muestras se realizan con el mismo procedimiento, siempre se obtendrá aproximadamente la misma concentración.

En la figura 147 se muestran las tendencias de las bandas situadas a 3292, 3115 y 2820 cm^{-1} .

La banda atribuida a la unión por puente de hidrógeno entre moléculas de agua, 3292 cm^{-1} , como puede apreciarse, su intensidad permanece prácticamente constante hasta el 90%

de pérdida en peso relativo para, en los momentos finales del secado, disminuir rápidamente. Esto implica que la mayoría del agua que se elimina está adsorbida débilmente a la muestra, cuando se ha eliminado comienza a eliminarse el agua unida por puente de hidrógeno.

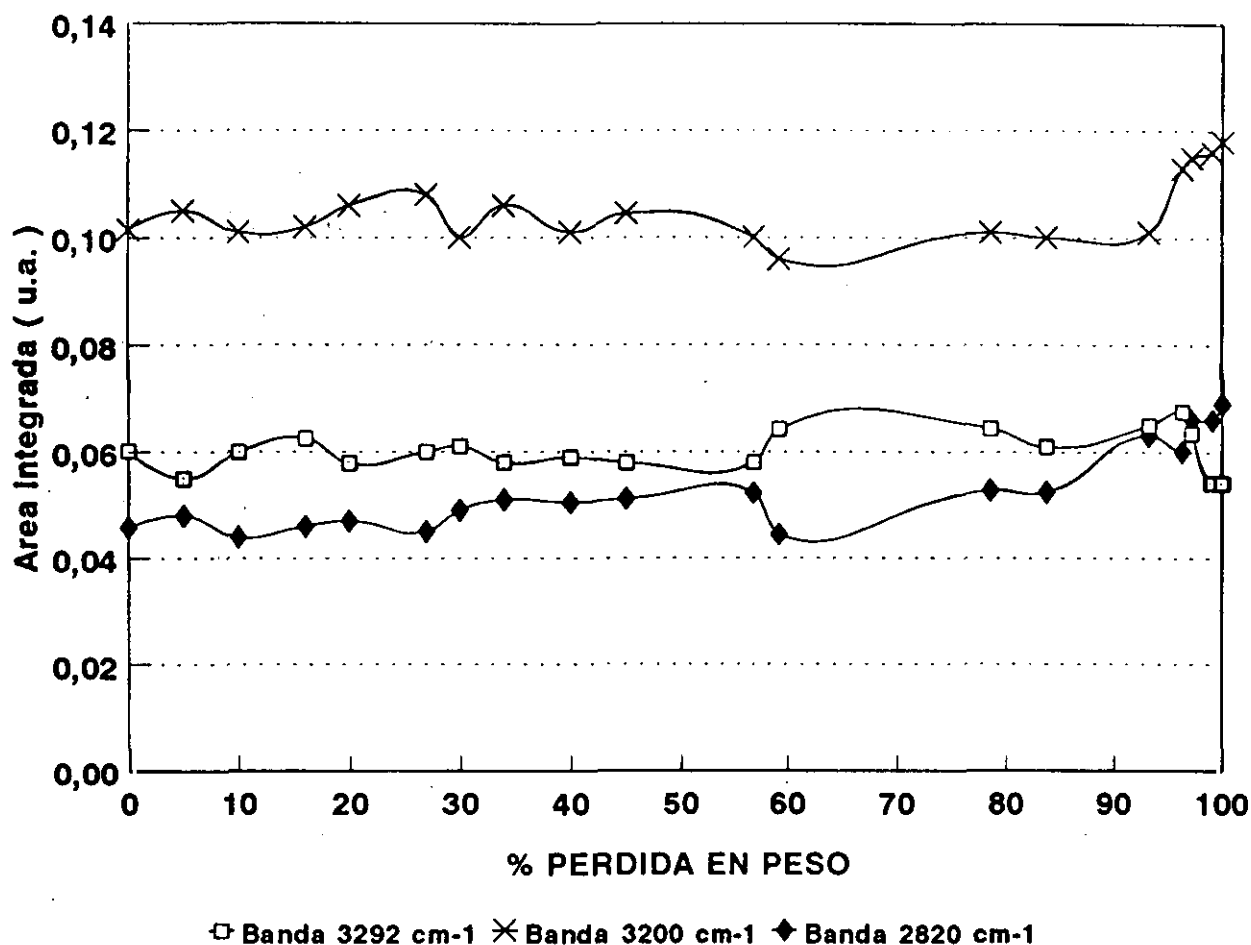


Figura 147.- Evolución de las bandas situadas a 3292, 3115 y 2820 cm^{-1} durante la etapa de secado del precipitado de hidróxido de zirconio.

La evolución de la banda situada a 3115 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de agua condensada capilarmente en la muestra, es a mantenerse constante prácticamente durante todo el proceso de secado hasta el 90% de la pérdida en peso, para posteriormente incrementarse ligeramente. Por tanto, durante toda la pérdida en peso este tipo de agua no se elimina. El incremento final que se produce en la intensidad de la banda puede ser atribuido a una contracción estructural, de forma que por efecto del secado se cierra la estructura aumentando la cantidad de agua encerrada en los poros. Como se comentó en la interpretación de los espectros infrarrojos, en el espectro correspondiente al final del proceso de secado se aumenta la anchura de las bandas existentes por debajo de los 3400 cm^{-1} lo que es debido a un incremento en la proporción de agua condensada capilarmente durante el proceso de secado.

La contracción estructural puede producirse por la condensación de dos grupos Zr-OH unidos mediante puente de hidrógeno, generándose una molécula de agua que bien puede eliminarse o bien puede quedar ocluida dentro de la nueva estructura formada, incrementando el área de la correspondiente banda.

La evolución experimentada por la banda situada a 2820 cm^{-1} , es muy importante puesto que no la posee el espectro infrarrojo del gel de sílice y es debida a la vibración del grupo OH en bicarbonatos (163). La tendencia de la banda es a aumentar constantemente desde el inicio del secado produciéndose un mayor incremento a partir del 80% de pérdida en peso relativa. Por tanto, la formación de un mayor número de grupos bicarbonato se produce cuando la muestra prácticamente no pierde peso. Esto implica que la formación de bicarbonato se produce mediante la reacción del CO_2 ambiental con el agua que se encuentra condensada por la muestra, ya sea de hidratación o esté condensada en los poros. También puede suceder que estos grupos se formen mediante el agua producida por la condensación de dos grupos Zr-OH; esto implicaría la disminución en la contribución de esta banda al espectro, así como la no modificación de las bandas propias del agua, ya sea molecular, unida por puente de hidrógeno o condensada.

ZONA DE ANÁLISIS: $1840\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

La principal característica que presenta el espectro infrarrojo del precipitado de hidróxido de zirconio en la zona comprendida entre los 1840 y 1200 cm^{-1} , respecto al gel de sílice, es la ausencia de bandas nítidas que puedan atribuirse a las vibraciones Zr-O-Zr. Estas últimas vibraciones se producen en la zona de los $650\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, dicho espectro, presenta en esta zona tres bandas muy nítidas situadas a 1633 , 1563 y 1347 cm^{-1} . Las dos bandas situadas a 1563 y 1347 cm^{-1} corresponden a vibración de tensión C-O-O y a la vibración de balanceo del mismo grupo en el bicarbonato (163).

En la figura 148 se muestran las tendencias experimentadas por las bandas situadas a 1633 , 1563 y 1347 cm^{-1} .

En la banda correspondiente a la flexión de la molécula de agua, el área integrada que proporciona esta banda es un poco superior a la que se obtiene al deconvolucionar el KBr, utilizando la misma cantidad de muestra, por tanto, la presencia de agua libre en el hidróxido es pequeña, indicando que debe estar como agua de coordinación unida mediante enlace covalente al átomo metálico.

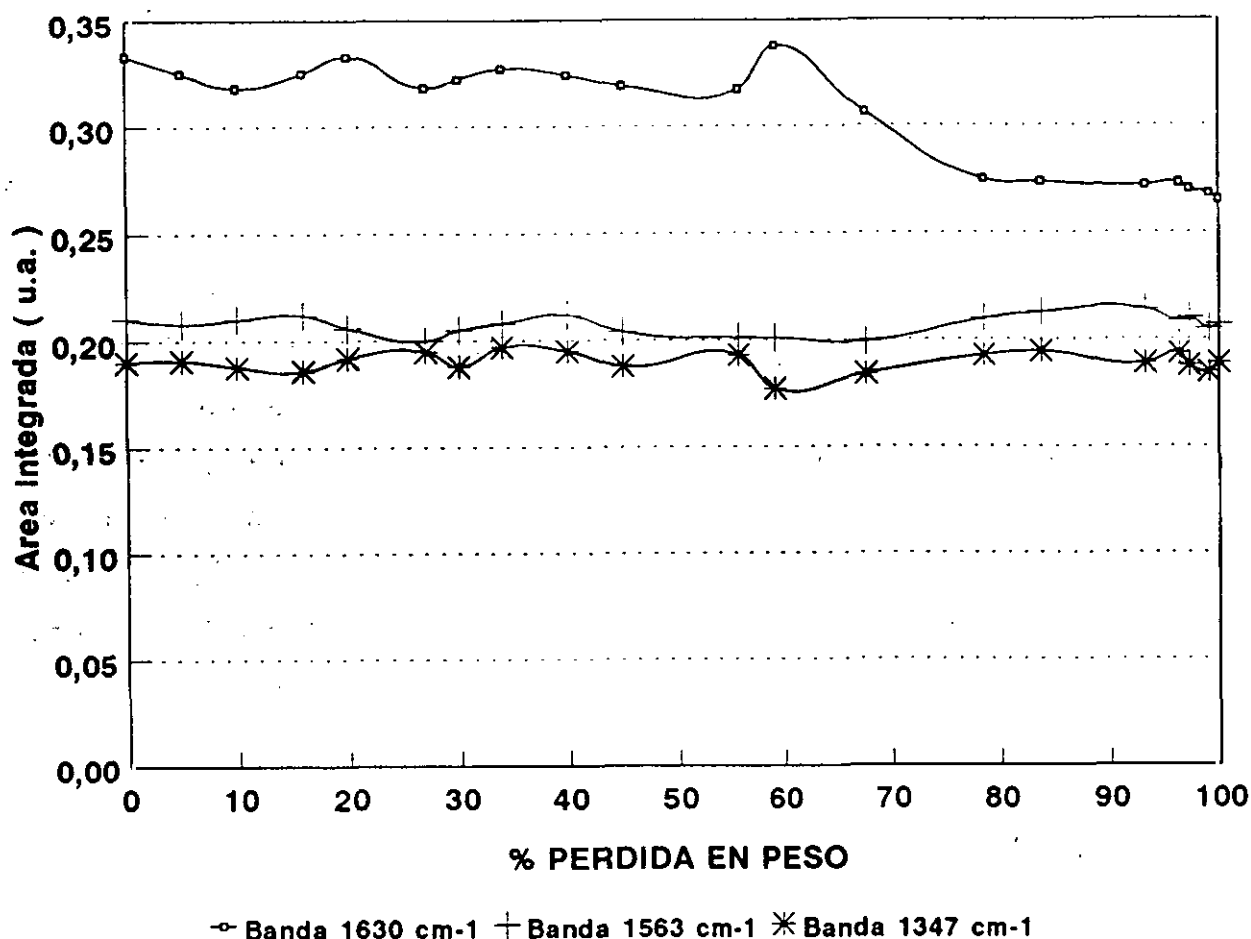


Figura 148.- Evolución de las bandas situadas a 1630, 1563 y 1347 cm⁻¹ durante la etapa de secado del precipitado de hidróxido de zirconio.

La tendencia que presenta la banda es a mantenerse prácticamente constante, hasta el 80% de la pérdida en peso relativa, para luego disminuir levemente. Esta disminución es atribuida al agua libre que se encuentra entre las partículas o bien en los poros, las cuales la eliminan más difícilmente que el agua de la superficie.

Las tendencias de las bandas situadas a 1563 y 1347 cm⁻¹ son bastante similares y dicha tendencia es a mantenerse constante durante todo el período de secado, por tanto no se forma más bicarbonato. Esto implica que dicho compuesto se forma preferentemente con el agua que se encuentra adsorbida débilmente al precipitado o bien la que se encuentra unida por puente de hidrógeno a moléculas de agua o a grupos Zr-OH.

ZONA DE ANÁLISIS: 1200-400 cm^{-1} .

La zona comprendida entre los 1200 y 400 cm^{-1} es donde tienen lugar las absorciones producidas por la vibración del enlace Zr-O-Zr (157). Sin embargo, ésta es una zona bastante compleja para analizar debido a la ausencia de bandas nítidas. Dicha ausencia induce a pensar que es un compuesto totalmente amorfo, lo cual está confirmado mediante la difracción de Rayos X realizada sobre la muestra. Sin embargo, esta técnica también permite observar como la muestra cristaliza en forma de zircona tetragonal a partir de los 500°C, y a 1000°C la fase mayoritaria es la zircona monoclinica. Por tanto, el análisis de esta zona espectral se realizó de forma inversa al llevado a cabo para la muestra de gel de sílice, es decir, la primera muestra deconvolucionada fue la tratada térmicamente a 1000°C, obteniéndose así, todas las bandas características de la zircona monoclinica, para luego, a partir de los espectros infrarrojos de las diferentes muestras, obtener sus bandas características hasta llegar a la muestra de zircona precipitada y seca, que coincide con el final del tratamiento del secado, siendo estas bandas las que se utilicen para deconvolucionar todas las muestras del proceso de secado.

El número de bandas existentes entre la muestra tratada térmicamente a 1000°C y la correspondiente al precipitado húmedo son exactamente las mismas, no apareciendo ninguna nueva, siendo la única modificación existente el crecimiento de algunas bandas y el decrecimiento de otras. De todas formas, el número de bandas es bastante elevado, diez en total, de las cuales siete son bastante intensas. En todas ellas se ha mantenido la anchura a mitad de altura, calculada para la zircona monoclinica. Las únicas bandas que se van a representar son las más intensas. Las de menor intensidad pueden, en principio, considerarse como bandas de ajuste. En el trabajo de Phillippi y Mazdiyansi (81) se estudian las bandas observadas a partir de la posición de los picos para las muestras de zircona tetragonal, monoclinica y cúbica estabilizada, mostrándose como prácticamente todas estas fases presentan las mismas bandas principales.

En la figura 149 se muestran las tendencias de las bandas situadas a 838, 730 y 656 cm^{-1} .

Las bandas situadas a 838 y 656 cm^{-1} no se recogen en el trabajo de Phillippi y Mazdiyansi obteniéndose mediante la deconvolución gaussiana, mientras que la situada a 730 cm^{-1} se corresponde con la zircona monoclinica. La banda situada a 838 cm^{-1} no modifica su área integrada durante todo el proceso de secado lo cual implica que estará asignada a especies que no se eliminan ni que se formen durante dicho proceso. Esta nueva banda se comentará en la consolidación.

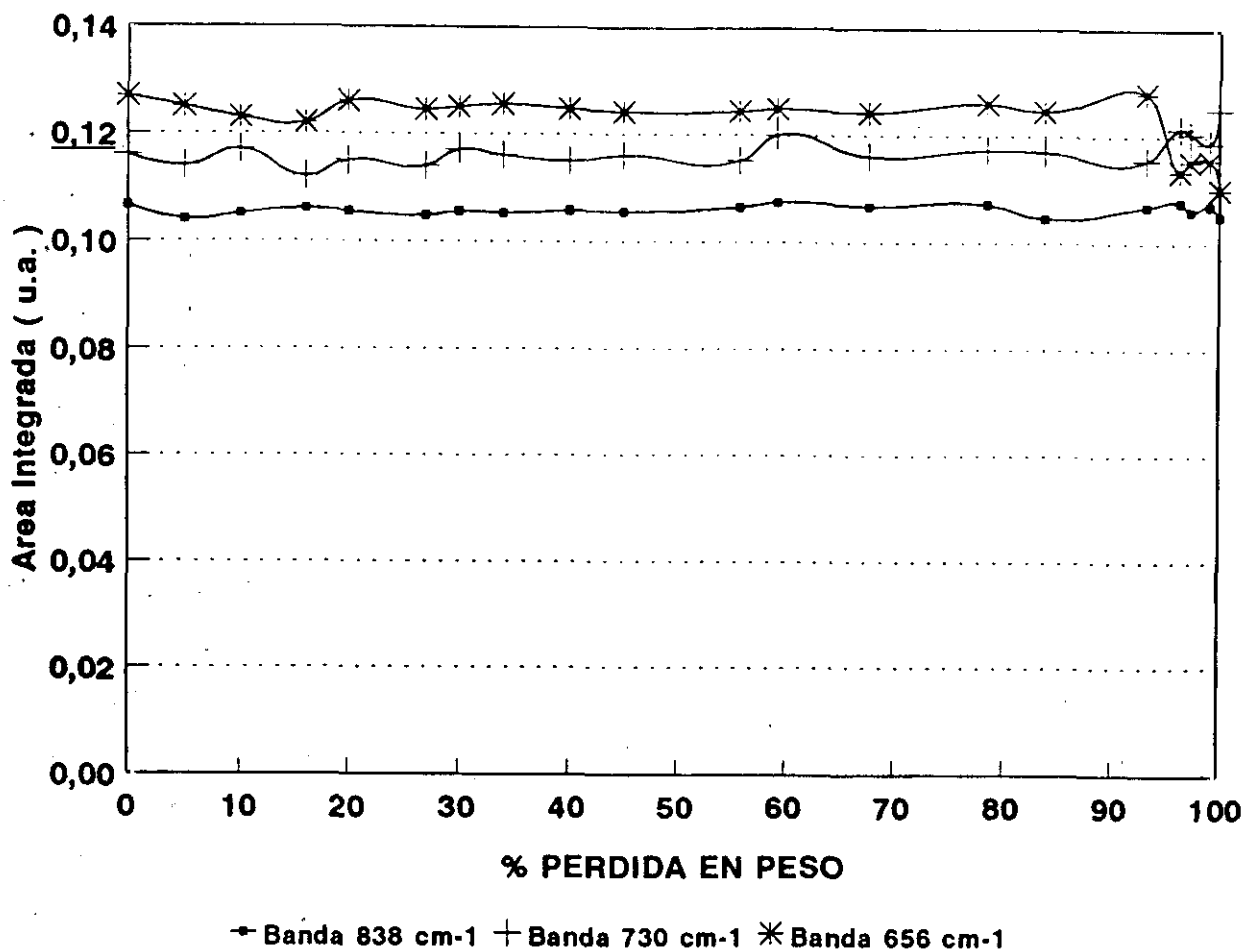


Figura 149.- Evolución de las bandas situadas a 838, 730 y 656 cm^{-1} durante la etapa de secado del precipitado de hidróxido de zirconio.

La banda situada a 730 cm^{-1} se corresponde perfectamente con la de zircona monoclinica, según la asignación realizada por Phillippi y col. (81). Esta banda no es muy intensa pero si de gran anchura, 110 cm^{-1} , y se encuentra tanto en la fase amorfa como en la tetragonal. La tendencia de la banda es a mantenerse constante hasta el 90% de la pérdida en peso, aumentando ligeramente hasta la finalización del proceso. Este ligero aumento es atribuido a la formación de una estructura más parecida a la de zircona monoclinica, pudiendo suponerse que será aquella zona de la superficie del hidróxido precipitado, donde sea más fácil eliminar el agua que recubre las partículas.

La banda situada a 656 cm^{-1} presenta, hasta el 90% de pérdida en peso, la misma tendencia que la banda anterior, pero a partir de dicho porcentaje disminuye ligeramente, prácticamente en la misma proporción que asciende la banda situada a 720 cm^{-1} . Esta correlación de efectos indica que esta banda en cuestión es asignada a la zircona amorfa o bien a una estructura semejante a la fase tetragonal, no pudiendo discernir entre ellas dos. Esto se verá en el proceso de consolidación.

En la figura 150 se muestran los comportamientos de las bandas situadas a 578, 497, 449 y 408 cm^{-1} .

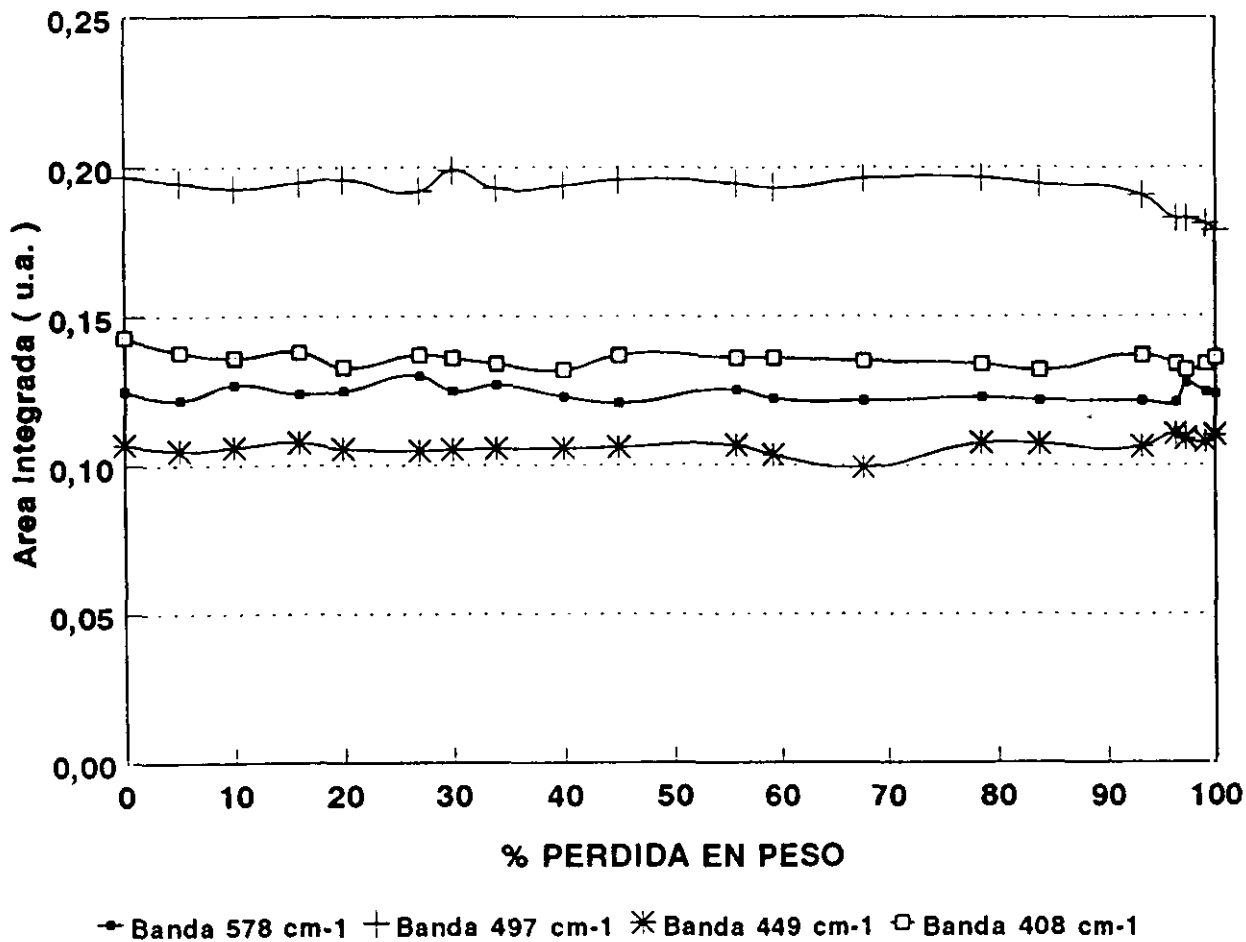


Figura 150.- Evolución de las bandas situadas a 578, 497, 449 y 408 cm^{-1} durante la etapa de secado del precipitado de hidróxido de zirconio.

La tendencia de la banda situada a 578 cm^{-1} es constante durante toda la pérdida en peso, mientras que la banda situada a 497 cm^{-1} presenta una evolución similar a la banda de 656 cm^{-1} , disminuyendo su área integrada al finalizar el proceso de secado. La alta intensidad que presenta esta banda indica que es característica de la fase amorfa, y la disminución que sufre al final a consecuencia de su transformación en una preestructura del tipo de zircona tetragonal.

Por último, las bandas situadas a 449 y 408 cm^{-1} presentan una tendencia constante, lo que infiere que dichas bandas sean correspondientes a una estructura tipo de la zircona monoclinica preferentemente. Además de acuerdo con el trabajo de Phillippi (81), estas bandas son muy nítidas en dicha fase

IV.3.8.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA EN LA ETAPA DE SECADO DE GELES DE DIFERENTE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA.

ZONA DE ANÁLISIS: 4000-2000 cm^{-1} .

En esta zona de análisis existen dos diferencias principales entre las deconvoluciones de la muestra de gel de sílice y la de zircona amorfa. La primera de ellas es la presencia por encima de los 3700 cm^{-1} de la banda correspondiente al grupo Si-OH libre y que no aparece en el hidróxido de zirconio, y la segunda es la aparición en esta última muestra, de la vibración OH alrededor de los 2820 cm^{-1} del grupo bicarbonato y que no aparece en el gel de sílice. Por tanto, a medida que se modifica la relación molar TEOS/TPOZ deberá ir disminuyendo en intensidad la banda correspondiente a los grupos Si-OH y aumentando la correspondiente a los grupos bicarbonato. Todas las demás bandas comentadas anteriormente se encuentran en ambos espectros infrarrojos, aunque existe un cierto desplazamiento en la posición de la banda que es debida a la influencia del catión sobre el enlace.

En la figura 151 se presenta la tendencia de la banda correspondiente a la vibración de los grupos Si-OH libres.

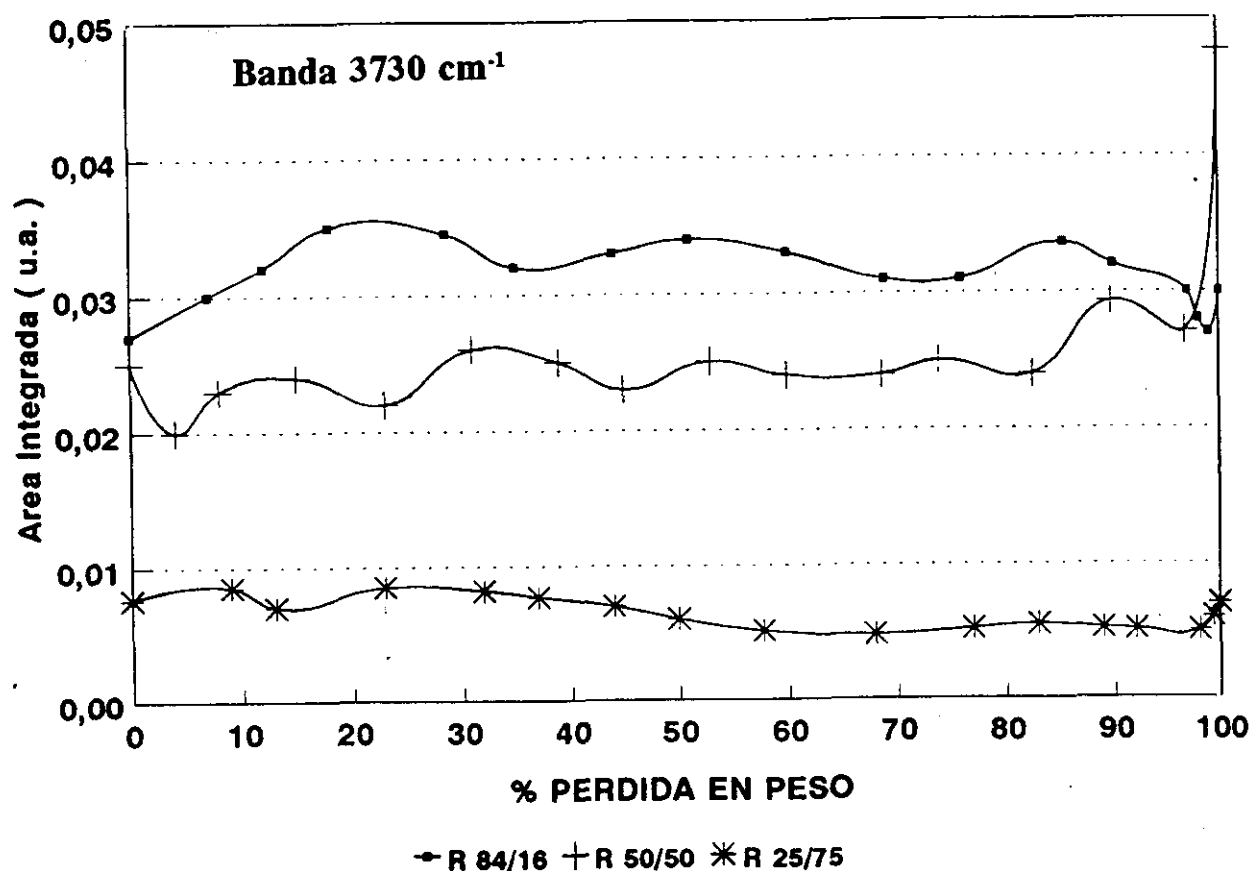


Figura 151.- Evolución de la banda situada a 3730 cm^{-1} correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

En primer lugar se observa claramente como el área integrada de esta banda depende de la concentración de TEOS presente en el medio. Así, esta es máxima para la relación 84/16 y mínima para la relación 25/75.

La tendencia que muestra la banda para la relación 84/16 es muy similar a la presentada para la muestra formada únicamente por gel de sílice. Se observa como la banda crece hasta que la pérdida de peso relativa es del 80%, momento a partir del cual y hasta el final de la misma la banda disminuye ligeramente. Este aumento paulatino de la intensidad es consecuencia de la aparición de un mayor número de especies Si-OH debido al efecto del secado, es decir, el agua adsorbida o retenida por el gel se encuentra unida a grupos Si-OH y esta eliminación produce un aumento en esta banda.

Por su parte, la relación 50/50 presenta una estabilización de estos grupos hasta aproximadamente el 90% de pérdida en peso relativa. A partir de aquí y hasta el final del proceso, esta banda aumenta rápidamente, indicando la presencia de un mayor número de especies Si-OH. Como se había comentado en los espectros infrarrojos, esta relación es la única que muestra las bandas nítidas correspondientes a las vibraciones C-H y que fueron atribuidas a TEOS y sin hidrolizar. Este alto incremento es producido por la formación de nuevas especies Si-OH procedentes de dicho TEOS. Cuando se adiciona el agua, hidroliza preferentemente al TPOZ formando el hidróxido de zirconio hidratado lo que implica que no haya suficientes moléculas de agua en el medio para producir la hidrólisis del TEOS y en consecuencia ésta se produce durante la etapa de secado. Una confirmación de la hidrólisis total del TEOS durante el proceso de secado es corroborado, como se comentará más adelante, por la disminución en intensidad de las bandas correspondientes a los grupos CH que se eliminan en forma de etanol.

En la relación 25/75, debido a su bajo contenido en TEOS, esta banda posee pequeña intensidad y el estudio de su evolución es bastante difícil. De todas formas, la tendencia de la misma es muy similar a la de la relación 50/50, es decir, un ligero aumento de la misma al finalizar el proceso de secado como consecuencia de la hidrólisis total del TEOS.

En la figura 152 se muestra el desarrollo experimentado por la banda situada alrededor de 3620 cm^{-1} y que es asignada a la vibración de las especies Si-OH y/o Zr-OH unidos mediante puente de hidrógeno.

Esta banda para la relación 84/16 presenta una tendencia similar a la situada a 3740 cm^{-1} observándose un incremento paulatino desde el comienzo del proceso de secado. Este incremento es atribuido a la formación de enlaces Si-OH. Al final del proceso de secado se observa como la banda tiende a decrecer ligeramente lo que puede atribuirse a una condensación parcial de estos grupos generando moléculas de agua.

Al igual sucede con la relación 50/50, es decir, estabilización del área de la banda hasta aproximadamente el 80% de la pérdida en peso, a partir de la cual, y hasta la finalización del tratamiento de secado, aumenta ligeramente su intensidad lo que es producido por la finalización de la hidrólisis del TEOS.

La tendencia que muestra esta banda para la relación 25/75 es también bastante similar produciéndose un ligero aumento al finalizar el proceso de secado.

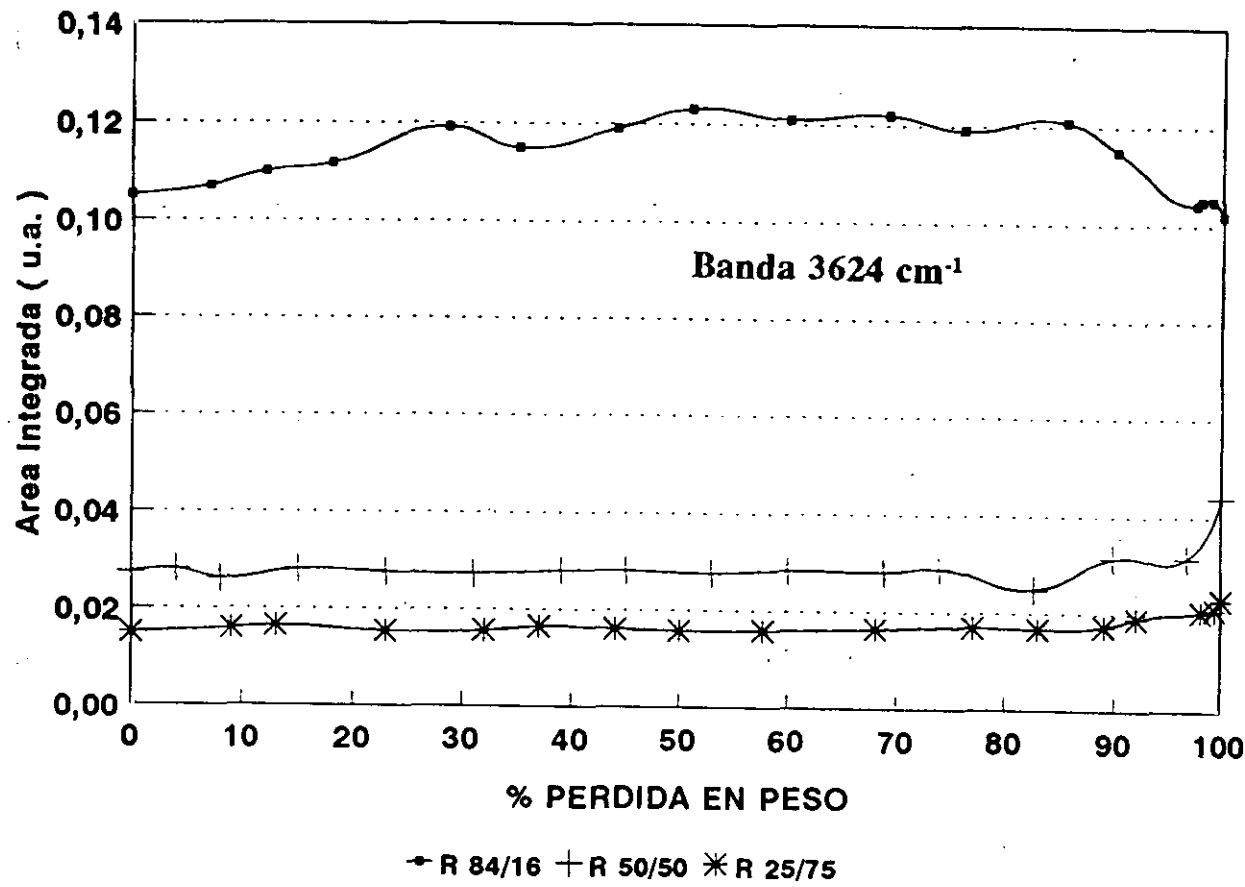


Figura 152.- Evolución de la banda situada a 3620 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

Sin embargo, esta banda depende también de la concentración de TEOS existente en el medio, siendo más intensa para la relación 84/16. Puede decirse entonces que, aunque se formen especies Zr-OH, éstas son escasas tendiendo a formar especies más estables como por ejemplo las unidas a moléculas de agua por puente de hidrógeno.

En la figura 153 se muestra la evolución de la banda situada a 3520 cm⁻¹ correspondiente a la vibración O-H de los grupos Si-OH y Zr-OH unidos por puente de hidrógeno a moléculas de agua.

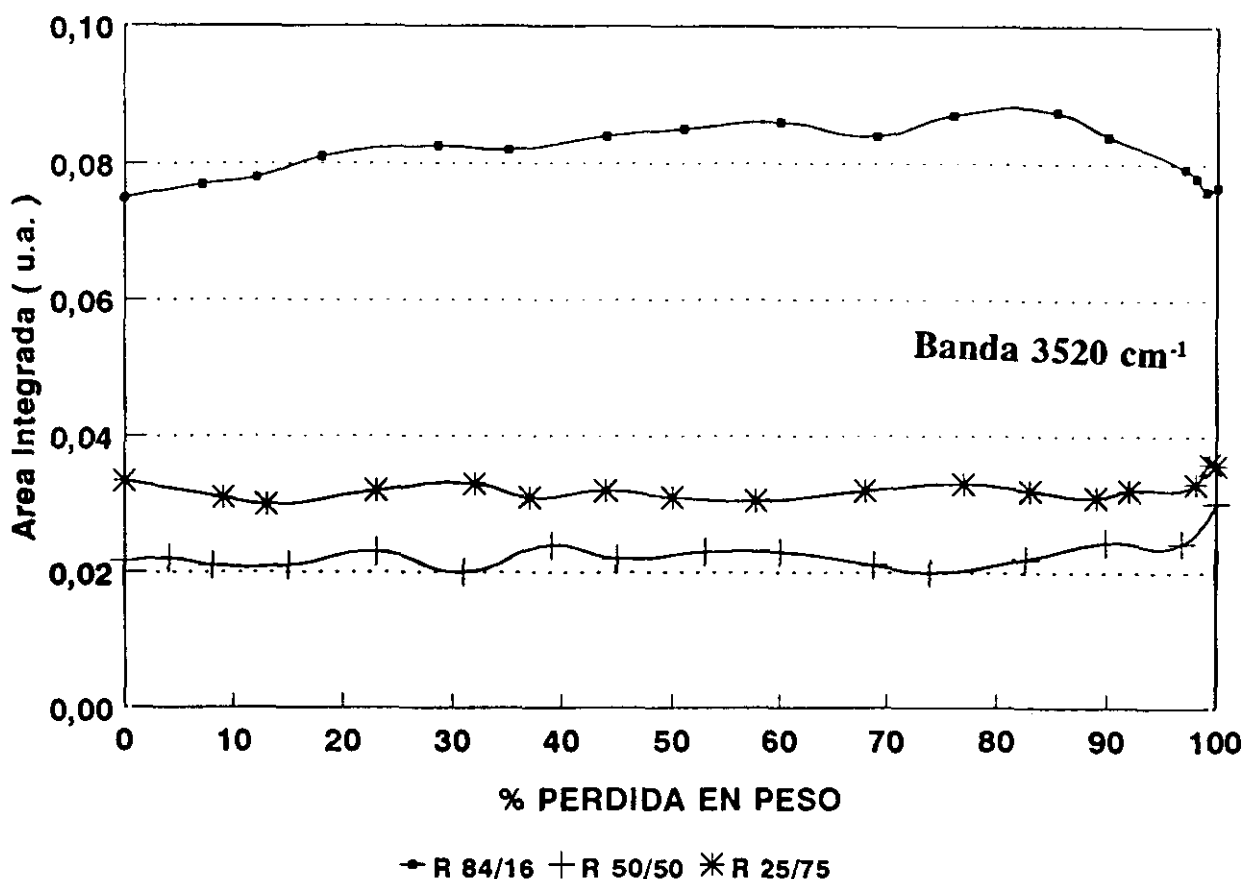


Figura 153.- Evolución de la banda situada a 3520 cm^{-1} correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

La evolución que presenta la banda para la relación 84/16 indica que existe un aumento continuo en el número de estos enlaces y principalmente los correspondientes a los grupos Si-OH. Al igual que sucedía en el caso del gel de sílice, esta banda tiende a decrecer en los momentos finales del secado, probablemente por la ruptura de estos enlaces, ya que, cuando la pérdida en peso es mínima una vez evaporada la mayor parte del agua que se encuentra débilmente adsorbida, comienza a eliminarse este otro tipo de agua.

Por otro lado, las relaciones 50/50 y 25/75 presentan un comportamiento muy similar entre sí, en el cual puede observarse como la banda tiende a permanecer constante durante un largo intervalo de la pérdida en peso. Sin embargo, ambas relaciones al final del proceso aumentan su intensidad, tanto más cerca del final cuanto menor es la concentración de sílice en la muestra. Por tanto, dicho aumento es consecuencia de la formación de nuevas especies de Si-OH unidas por puente de hidrógeno a moléculas de agua. Al haber mayor contenido de sílice en la relación 50/50 la banda aumenta en intensidad antes que en la relación 25/75.

Por tanto, puede decirse que el área inicial es consecuencia de los grupos Zr-OH unidos a moléculas de agua y el incremento final es consecuencia de la hidrólisis total del TEOS.

Comparando la intensidad relativa de la banda en cada una de las relaciones con la banda anterior, se observa que a medida que aumenta el contenido en zirconio aumenta dicha intensidad. Esto implica que mientras que la banda situada a 3625 cm^{-1} es debida a los grupos Si-OH la banda de 3519 cm^{-1} es debida preferentemente a los grupos Zr-OH que al poseer agua de hidratación ésta se une a ellos.

En la figura 154 se muestra la tendencia de la banda situada a 3410 cm^{-1} correspondiente a la vibración del agua molecular.

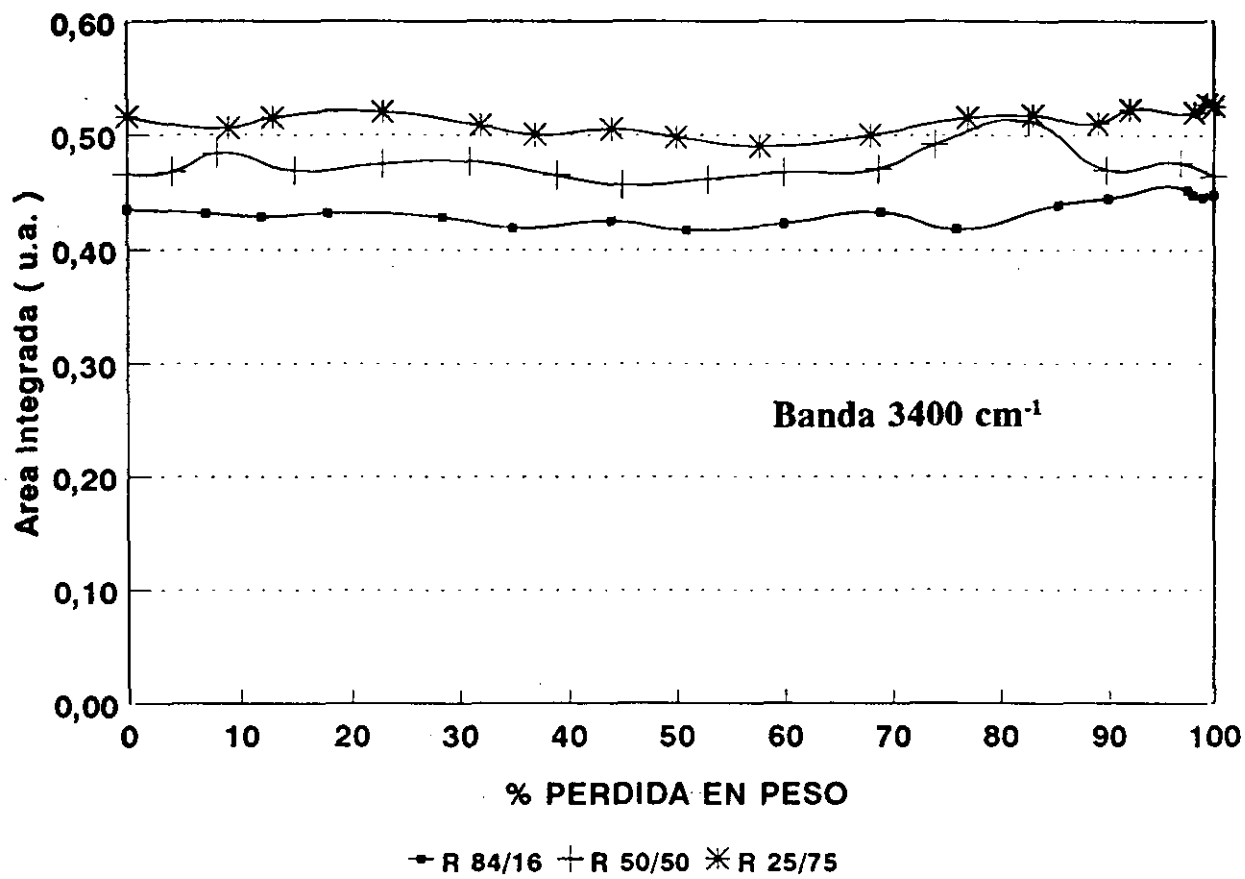


Figura 154.- Evolución de la banda situada a 3410 cm^{-1} correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zirconio.

En todas las relaciones, y al igual que sucedía en las muestras correspondientes al gel de sílice y al precipitado de hidróxido de zirconio, la tendencia de la banda es a mantenerse prácticamente constante, es decir, parece que el efecto del secado no elimina el agua. Sin embargo, todas las muestras pierden peso. La explicación a esta tendencia es que el agua que se pierde es el que se encuentra menos adsorbido por las muestras, o bien rodeando a las partículas, de forma que, cuando se lleva a cabo la molienda para la realización del espectro

infrarrojo se obtiene un tamaño de partícula determinado que aproximadamente siempre contiene la misma cantidad de agua. De ahí las oscilaciones que se producen en el área de la banda.

En la figura 155 se muestra la evolución experimentada por la banda situada a 3240 cm^{-1} atribuida a la vibración de agua molecular unida entre sí por puente de hidrógeno.

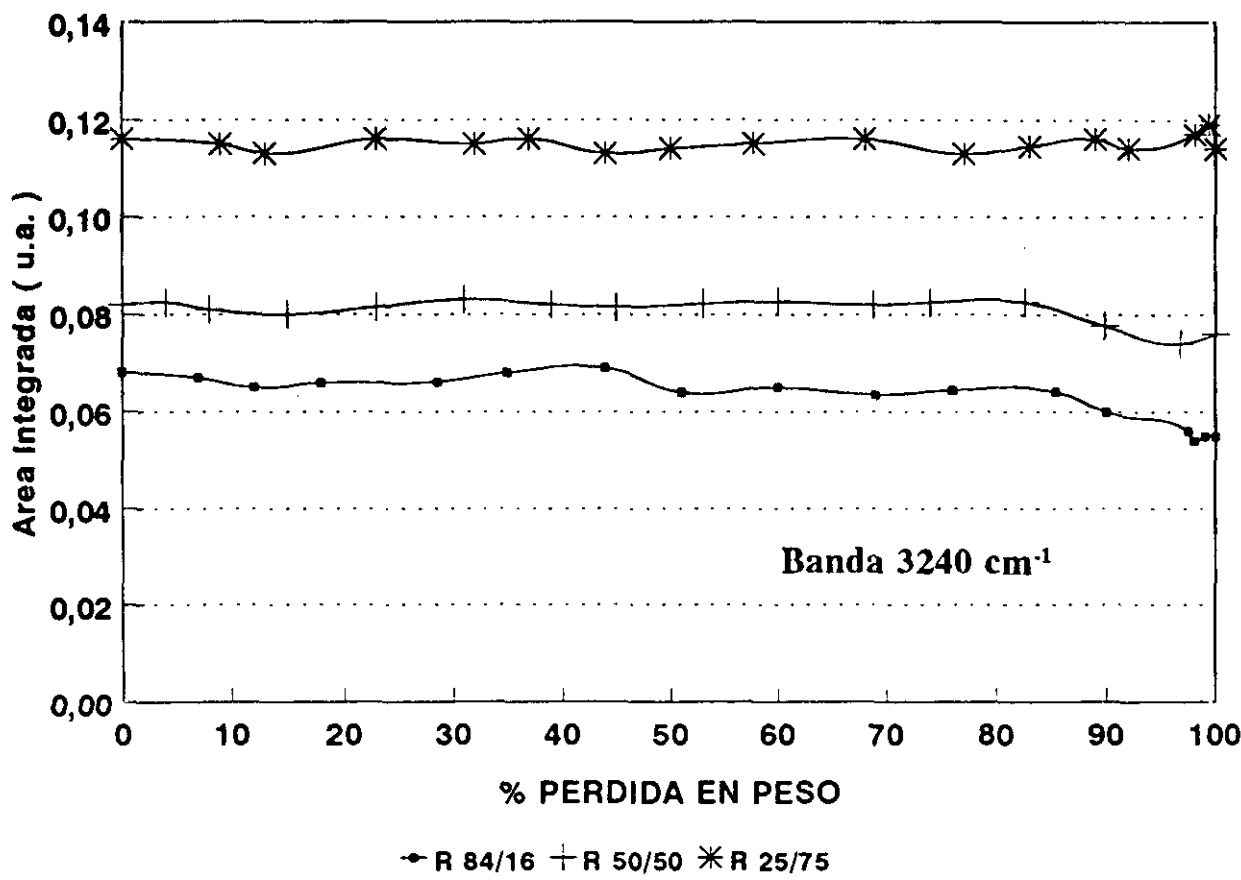


Figura 155.- Evolución de la banda situada a 3240 cm^{-1} correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

En primer lugar decir que esta banda aumenta a medida que crece el contenido en TPOZ inicial en la muestra. Así, la máxima intensidad se produce para la relación 25/75 y la menor para la relación 84/16. Sin embargo, este hecho no debe implicar que únicamente sea debida a la formación de hidróxido de zirconio hidratado.

La tendencia que presenta dicha banda para la relación 84/16 es a mantenerse prácticamente constante hasta el 80% de la pérdida en peso relativa para luego, disminuir la intensidad hasta la finalización de este tratamiento. La relación 50/50 muestra una evolución bastante similar disminuyendo la intensidad ligeramente también al final del proceso. Por otro lado, para la relación 25/75, la banda permanece constante durante todo el proceso de secado.

Así, mientras que la relación 25/75 la banda prácticamente se mantiene constante, en la relación 84/16 la banda decrece en intensidad, lo que implica que posiblemente al principio dependa del contenido en TPOZ en el gel, mientras que al final depende del de TEOS.

La tendencia inicial que presenta esta banda a mantenerse constante, implica que este tipo de agua no se pierde durante la mayor parte del secado y que únicamente se elimina cuando se ha perdido el agua que se encuentra más débilmente unido a la muestra.

En la figura 156 se muestra la evolución de la banda correspondiente a agua condensada capilarmente.

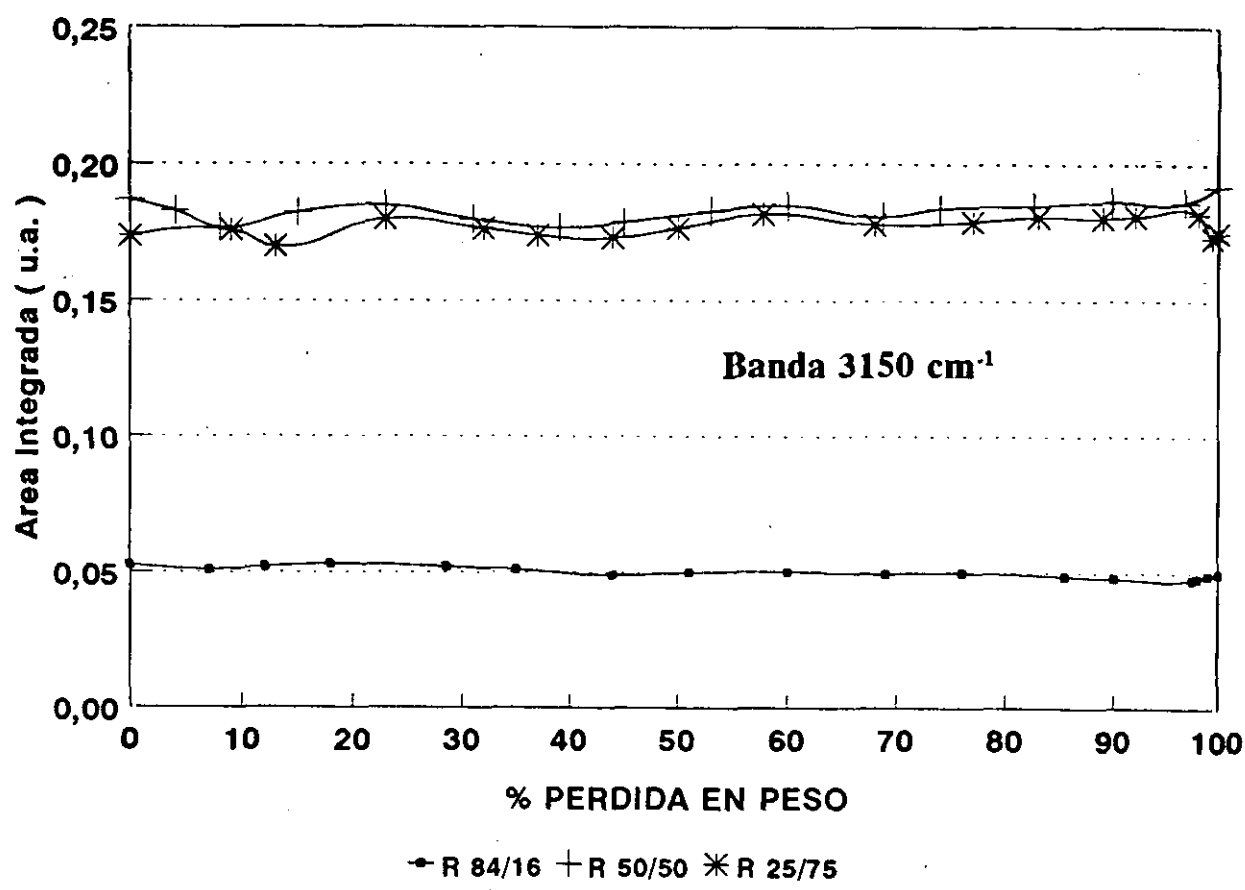


Figura 156.- Evolución de la banda situada a 3115 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

La tendencia de la banda es totalmente similar para las tres relaciones estudiadas manteniéndose constante durante todo el proceso de secado, lo que implica que dicha agua se encuentra en poros en los cuales se hace difícil la eliminación. A medida que avanza el proceso de secado, las muestras van perdiendo el agua que está débilmente unida produciendo una contracción estructural, es decir, una disminución del volumen total de la muestra. Puesto que este agua se encuentra en poros, éstos se van cerrando cada vez más, de forma que pueden

retener en su interior moléculas de agua. Cuando la pérdida en peso es constante la reducción del volumen de la muestra ha sido el máximo, y el agua encerrada en los poros no puede eliminarse. Únicamente se podrán eliminar cuando el tratamiento térmico sea más elevado que los 50°C que se utilizan en el secado de la muestra.

Como se había comentado en el estudio de los espectros infrarrojos, para la relación 50/50 la hidrólisis total del TEOS no se había producido durante el período de tiempo transcurrido entre el final de la adición y la formación de un gel monolítico; prueba de ello era la clara presencia de las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos C-H. Estas bandas no se apreciaban claramente en la relación 84/16 y son de muy pequeña intensidad en la relación 25/75.

En la figura 157 se muestra únicamente la banda situada a 2970 cm⁻¹ para las relaciones 50/50 y 25/75.

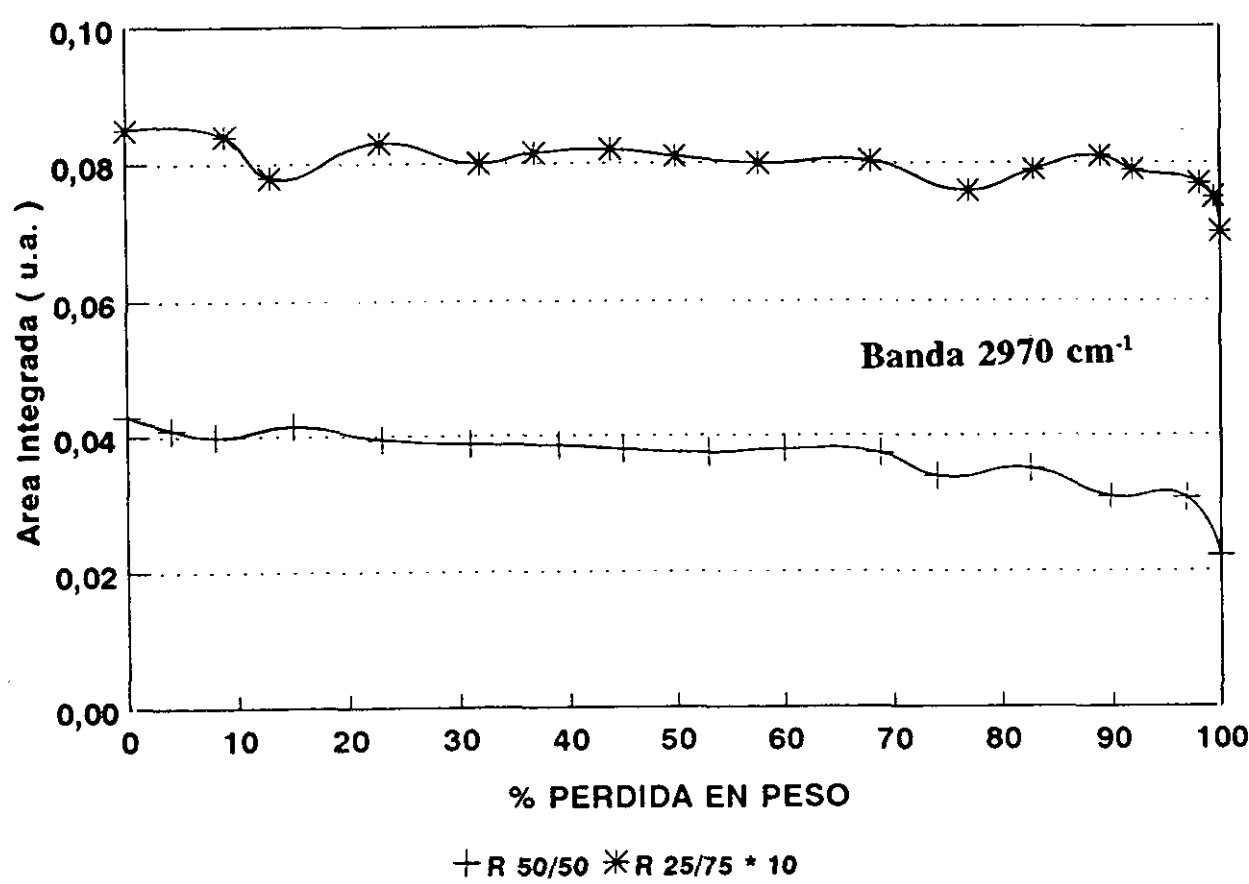


Figura 157.- Evolución de la banda situada a 2970 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

La tendencia de esta banda para la relación 50/50 muestra como decrece ligeramente en intensidad hasta aproximadamente el 70% de la pérdida en peso relativa y a partir de aquí hasta el final del proceso la disminución se hace bastante acusada. Una tendencia totalmente similar presenta la relación 25/75 si bien el decrecimiento final se produce cuando la pérdida en peso es muy pequeña. La ligera disminución que presenta esta banda inicialmente, puede ser asociada a la eliminación del etanol y propanol contenido en las muestras. Sin embargo, el rápido decrecimiento, que sucede al finalizar el secado, está asociado con la hidrólisis total del TEOS y en consecuencia la eliminación del etanol generado por la hidrólisis, puesto que si el TEOS se encontrase totalmente hidrolizado la eliminación de los alcoholes se produciría más rápidamente en los momentos iniciales del secado, ya que poseen un menor punto de ebullición que el agua. La presencia de estas bandas en la relación 50/50 hasta prácticamente el final del secado implica la presencia de una cierta cantidad de TEOS.

La existencia de estas bandas de gran intensidad únicamente en la relación 50/50 y la ausencia prácticamente total en las relaciones 84/16 y 25/75 ya ha sido comentada anteriormente: en la relación 84/16 la concentración de TPOZ en el medio es pequeña de forma que todo el agua adicionada se utiliza para la hidrólisis del TEOS. En la relación 25/75 la concentración de TEOS es pequeña, con lo cual puede ser hidrolizado a partir de las moléculas de agua que retiene el hidróxido de zirconio. Sin embargo, en la relación 50/50 al haber la misma proporción de TEOS y TPOZ el agua adicionada también es retenida por el hidróxido pero no en su totalidad, de forma que el agua restante se utiliza para la hidrólisis del TEOS. A medida que avanza el proceso de hidrólisis, la sílice va polimerizando hasta que llega un momento en el que la polimerización es tan elevada que produce la gelificación de la muestra sin haberse hidrolizado todo el TEOS, de forma que, cuando comienza el proceso de secado se observan las bandas correspondientes a los grupos C-H. También puede ocurrir que al precipitar las partículas de hidróxido de zirconio retengan en su interior el TEOS que no puede reaccionar con el agua tanto de hidratación como el que rodea la partícula y únicamente se produce dicha reacción cuando el secado es elevado y se ha producido una gran contracción en la muestra. De todas formas, aunque se aprecian estas bandas la intensidad no es tan elevada como en el TEOS original, indicando que aunque queda sin hidrolizar, no es elevada su concentración.

En la figura 158 se muestra la tendencia de la banda situada a 2820 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del grupo OH en bicarbonatos. No aparece en la relación 84/16 debido a la baja concentración de TPOZ inicial y aumenta a medida que aumenta dicho contenido siendo de mayor intensidad para la relación 25/75 que para la relación 50/50.

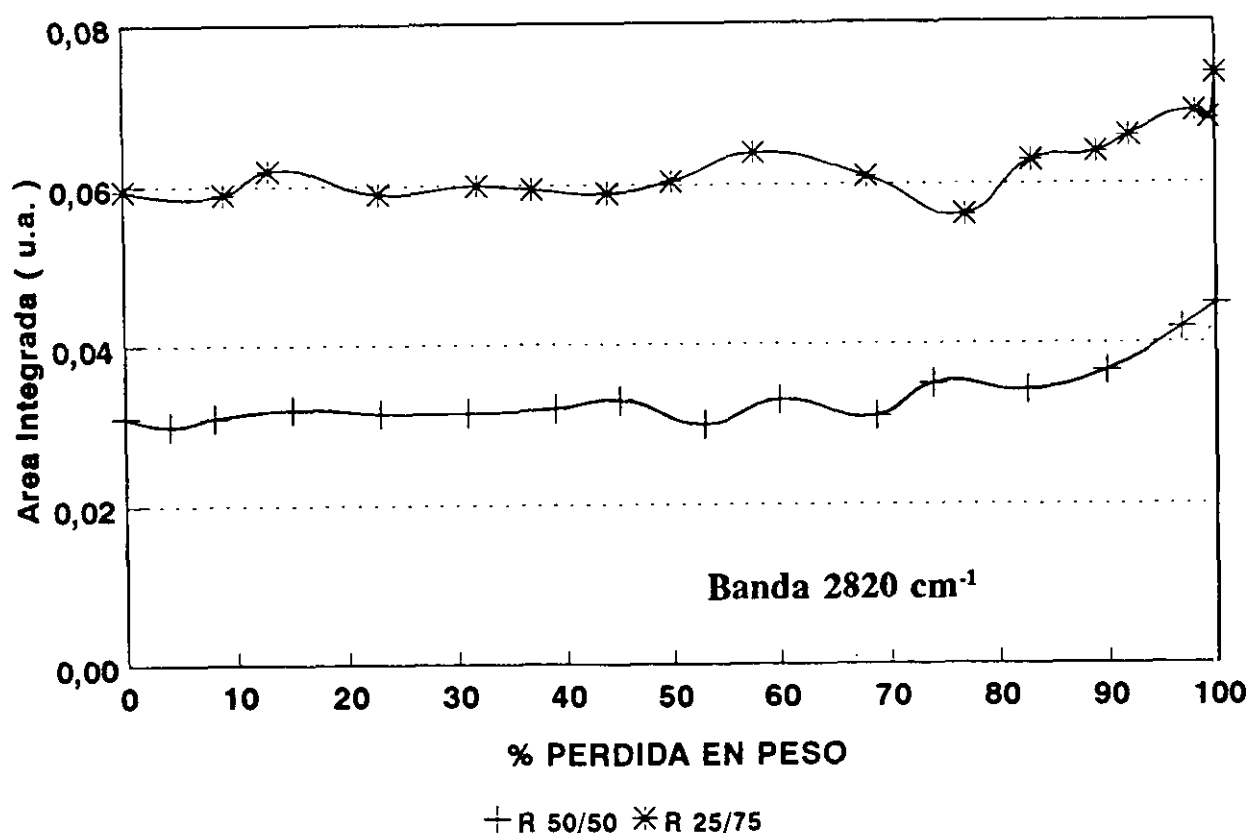


Figura 158.- Evolución de la banda situada a 2820 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

La tendencia de ambas bandas inicialmente es similar manteniéndose prácticamente constante hasta el 80% de la pérdida en peso relativa. Sin embargo, aumenta ligeramente hasta el final del secado, y por tanto, se forma más bicarbonato. Al avanzar el proceso de secado se va eliminando el agua y alcoholes que rodean a las partículas de zirconio. Cuando se ha eliminado una gran parte de este agua dichas partículas están más expuestas a la interacción con el CO₂ ambiental y en consecuencia una mayor adsorción de este compuesto por parte de la muestra con la mayor posibilidad de formación del bicarbonato de zirconio.

ZONA DE ANÁLISIS: 1800-800 cm⁻¹.

Dado que el hidróxido de zirconio no da lugar a ningún tipo de bandas en esta zona espectral, la deconvolución del espectro se realizó introduciendo inicialmente las bandas correspondientes a la muestra de gel de sílice con su misma anchura media. Posteriormente se introdujeron nuevas bandas para ajustar completamente esta zona espectral.

En la figura 159 se muestra la evolución de la banda situada a 1630 cm^{-1} correspondiente a la vibración de flexión del agua.

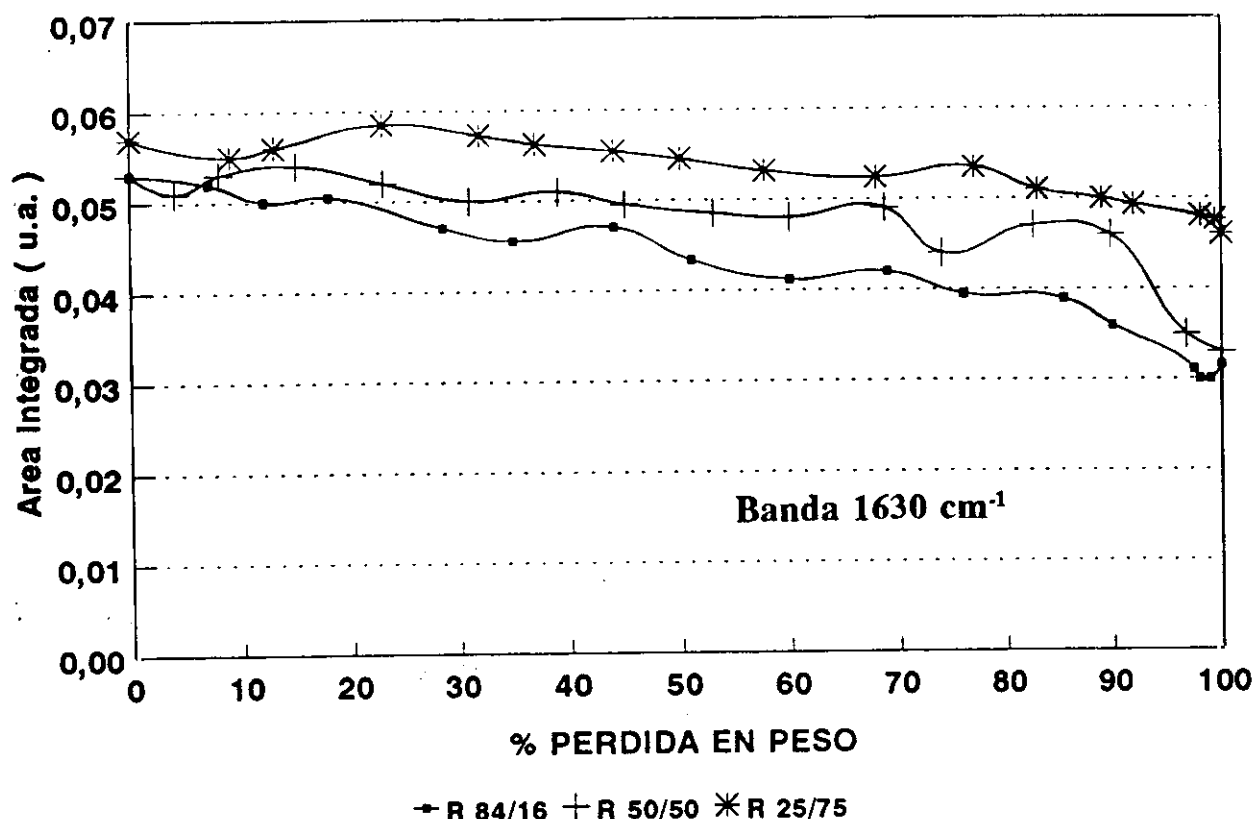


Figura 159.- Evolución de la banda situada a 1630 cm^{-1} correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

La tendencia que presenta para las tres relaciones, 84/16, 50/50 y 25/75 es muy similar, observándose como la banda tiende a disminuir constantemente, lo cual indica que se está eliminando agua del medio por efecto del secado. Este tipo de agua será aquella que se encuentra débilmente retenida por las muestras. La disminución que experimenta la banda es pequeña, por tanto, existe una pequeña proporción de agua libre en la muestra. La mayor parte se encuentra como agua de hidratación unida al hidróxido de zirconio o bien como agua enlazada a grupos Si-OH y Zr-OH.

En la figura 160 se muestra la tendencia de la banda situada a 1174 cm^{-1} para la relación 84/16, y a 1155 cm^{-1} para la relación 50/50 atribuida a la vibración de tensión asimétrica, componente LO, del enlace Si-O-Si. Es importantísimo decir que esta banda no la posee la relación 25/75, lo cual implica que la introducción de una alta concentración de zirconio en un medio de sílice rompe la degeneración de esta vibración.

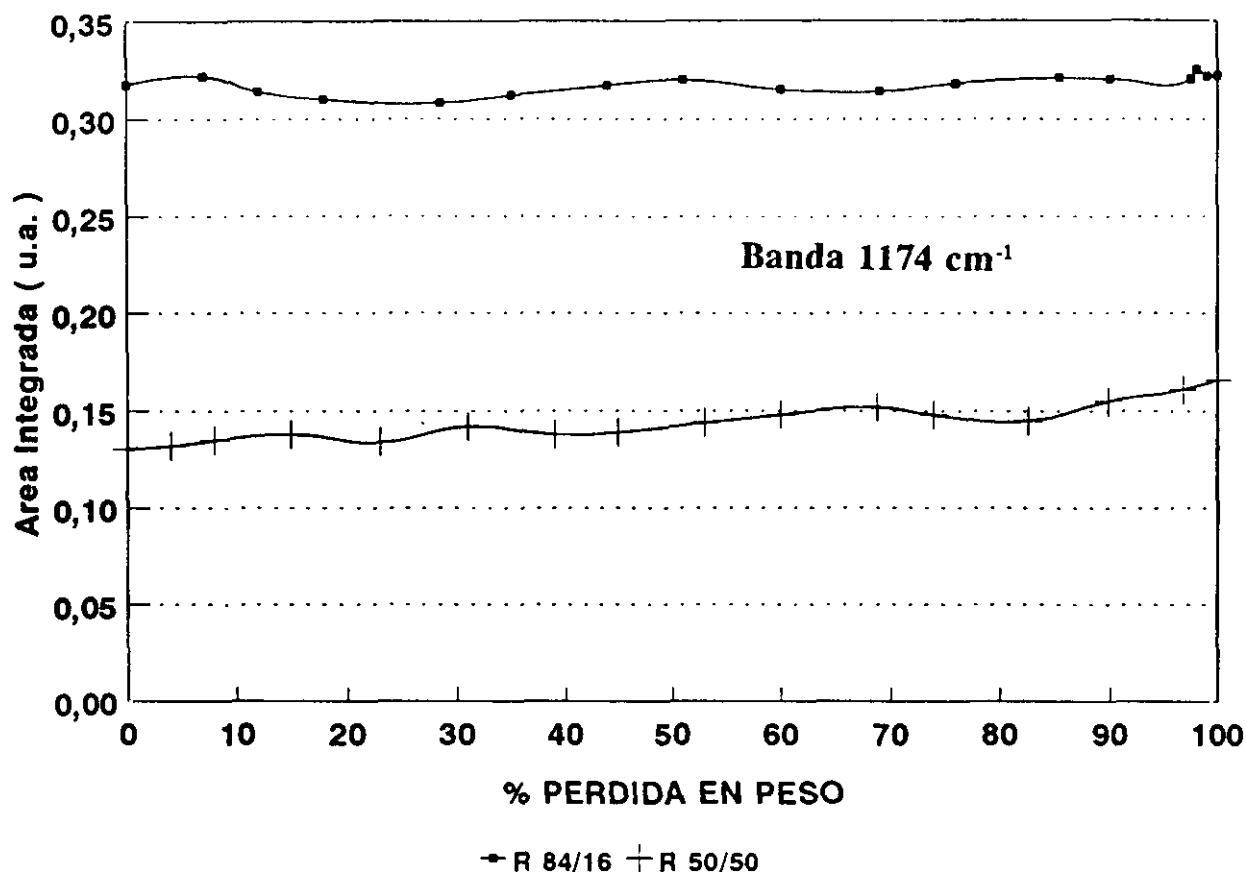


Figura 160.- Evolución de la banda situada a 1174 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

Para la relación 84/16, debido al alto contenido en sílice la estructura principal es la formada por los enlaces Si-O-Si y la tendencia de la banda es a mantenerse prácticamente constante durante todo el período de secado. Puede decirse por tanto que los enlaces Si-O-Si se forman en el momento de obtener el gel y que ya no se modifican por la eliminación del agua y/o alcoholes que se encuentran en la muestra.

Sin embargo, la relación 50/50 presenta una tendencia diferente puesto que la banda aumenta la intensidad ligeramente hasta que la pérdida en peso es del 50%. A partir de aquí, y hasta el final del secado la banda aumenta su intensidad. En el estudio de la zona comprendida entre los 4000 y 2000 cm⁻¹ se comentó que, una vez obtenido el gel monolítico, era posible la existencia de TEOS sin hidrolizar lo que era atribuido a la existencia de las bandas correspondientes a las tensiones C-H. La evolución que presenta esta banda confirma lo anteriormente expuesto, es decir, que el TEOS restante se hidroliza durante el proceso de secado, formando nuevas uniones de Si-O-Si. No hay que descartar uniones Si-O-Zr, que hacen aumentar la intensidad de esta banda en los momentos finales del secado. Como se recordará,

las bandas correspondientes a los C-H decrecían en este mismo intervalo de tratamiento.

La vibración de tensión asimétrica Si-O-Si es doblemente degenerada, de ahí que en los vidrios de sílice y en todos los productos que posean este tipo de enlace existan las componentes LO y TO de dicha vibración. La no existencia de esta banda para la relación 25/75, pero si estando presente la componente TO a 1045 cm^{-1} , indica que la introducción de zircona en una red de sílice rompe esta degeneración. Otro aspecto que confirma esta explicación es la anchura a mitad de altura que presenta esta banda. Así para la muestra formada únicamente por gel de sílice, dicha anchura es aproximadamente de $130\text{-}135\text{ cm}^{-1}$ para la relación 84/16 esta anchura se reduce a 125 cm^{-1} , valor ligeramente inferior; sin embargo para la relación 50/50 la anchura media desciende hasta los $85\text{-}90\text{ cm}^{-1}$. Por tanto cuando las relaciones molares iniciales TEOS/TPOZ son 1:1 la anchura final de esta banda se reduce entre un 30% y un 40% aproximadamente y, por tanto, la degeneración de esta vibración se reduce en el mismo porcentaje.

En la figura 161 se muestra la tendencia de la banda situada a 1065 cm^{-1} correspondiente a la componente TO de la vibración Si-O-Si para las relaciones 84/16 y 50/50 y la vibración Si-O-Si sin degenerar para la relación 25/75.

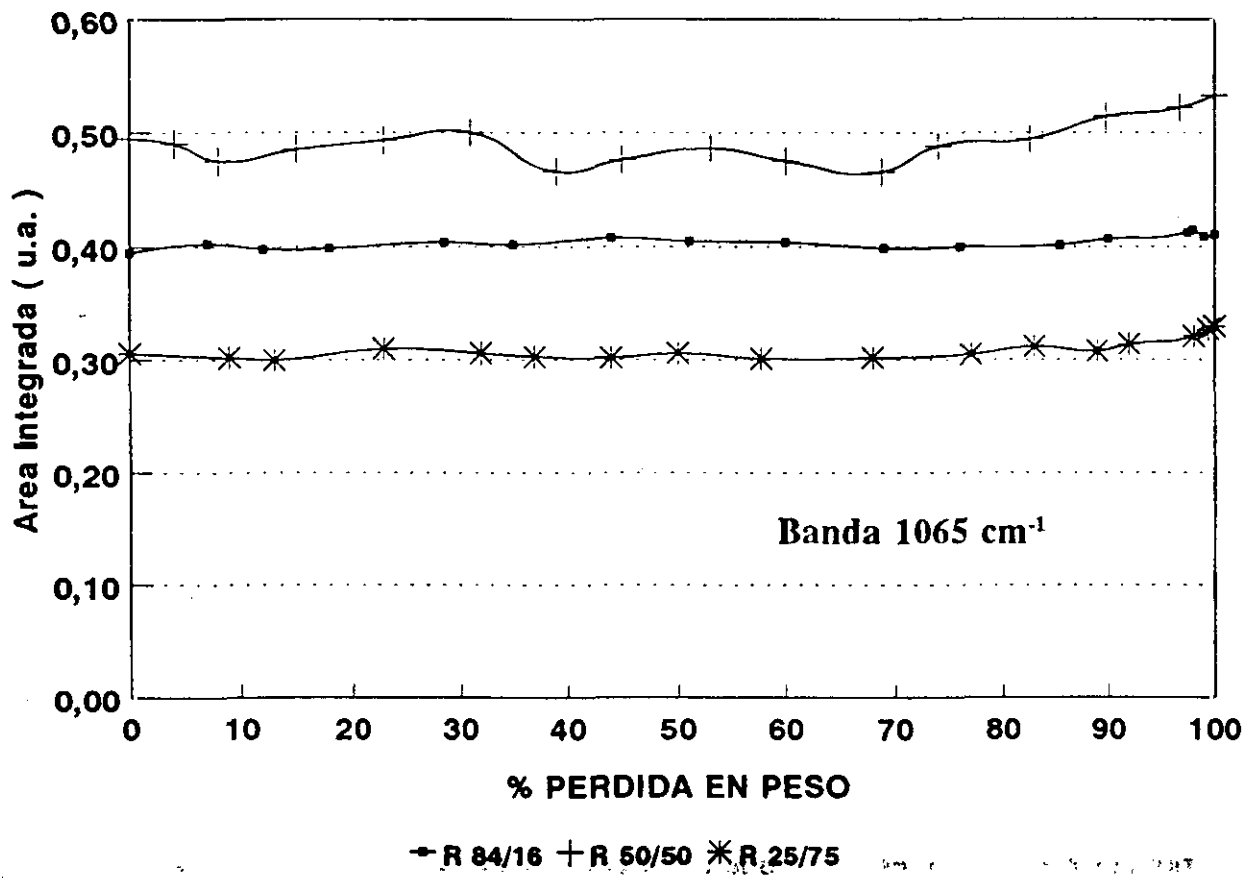


Figura 161.- Evolución de la banda situada a 1065 cm^{-1} correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

Esta banda, para la relación 84/16, presenta un comportamiento bastante similar a la de la componente LO, manteniéndose constante durante el período de secado, lo que indica que no se forman nuevos enlaces y, por tanto, el TEOS se encuentra totalmente hidrolizado.

Sin embargo, en las relaciones 50/50 y 25/75 este comportamiento es muy parecido, en el cual la banda se mantiene prácticamente constante durante la mayor parte del secado (en consecuencia la mayor pérdida en peso) aumentando ligeramente al final de dicho proceso. Este incremento es menor para la relación 25/75 que para la 50/50 y por tanto dependiente de la concentración de sílice en la muestra. Como se ha comentado para la banda anterior, este incremento es consecuencia de la hidrólisis del TEOS que se produce durante el período de secado. La principal diferencia existente entre esta zona espectral del gel de sílice y la del gel de relación 84/16, es el solapamiento que se produce entre la banda de 1065 cm^{-1} y la banda de 967 cm^{-1} . Este solapamiento se hace mayor a medida que aumenta la relación sílice/zircona en el medio lo que implica, por tanto, la aparición de una nueva banda en este intervalo de frecuencias que puede ser asignada a la vibración del enlace Si-O-Zr formado.

En la figura 162 se muestra la evolución de la banda situada a 982 cm^{-1} que es atribuida a la formación de los enlaces Si-O-Zr.

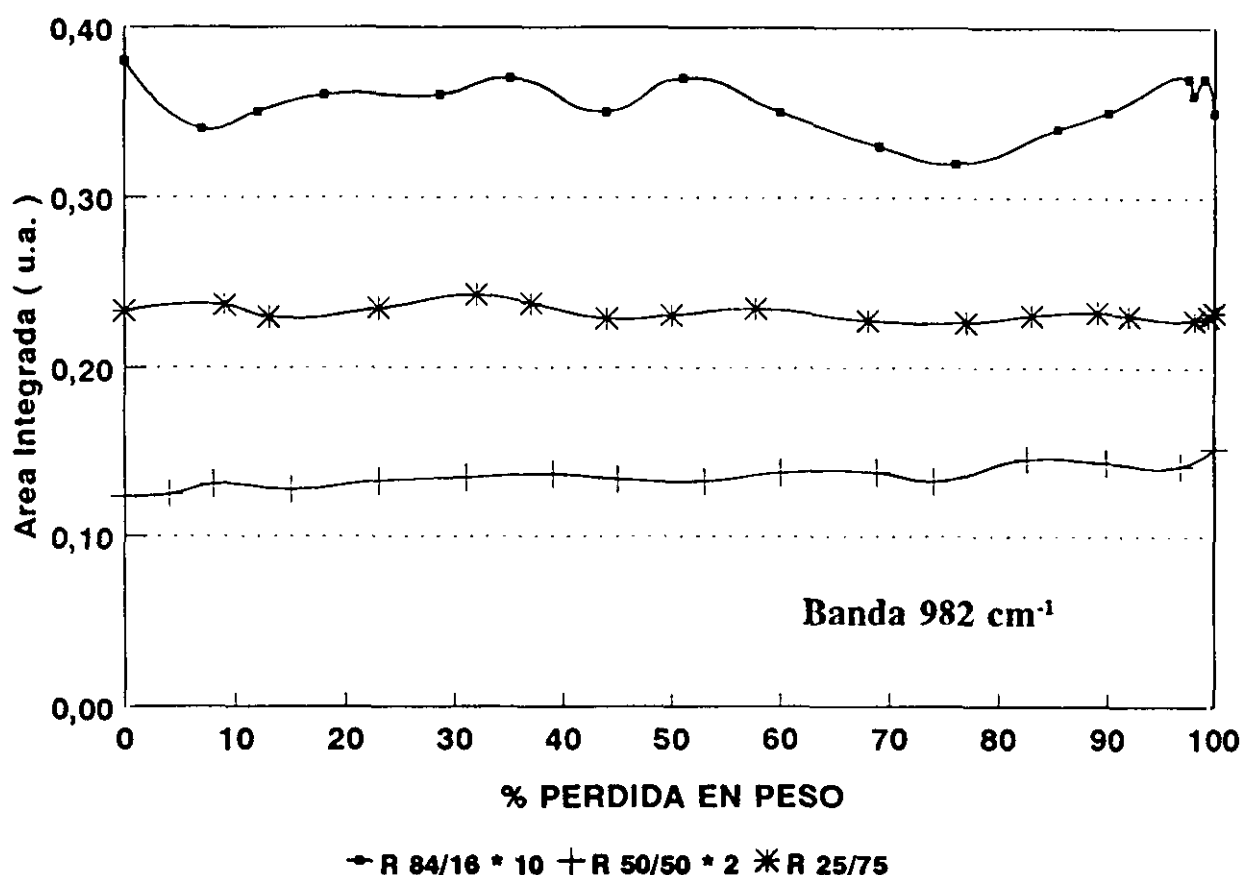


Figura 162.- Evolución de la banda situada a 982 cm^{-1} correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

Esta banda, para la relación 84/16, presenta una pequeña intensidad. Sin embargo, aumenta al aumentar el contenido de zirconio en las diferentes muestras, lo que está de acuerdo con su asignación. La tendencia de la banda es muy similar en las relaciones 84/16 y 25/75, manteniéndose constante durante todo el proceso de secado. Por tanto, la formación de estos enlaces se lleva a cabo durante el período de hidrólisis y, principalmente, en los momentos previos a la gelificación. La mayor intensidad que presenta la relación 25/75 es debido a que la baja concentración de Si en el medio, este elemento tiende a unirse preferentemente con el Zr, o bien que en la estructura del gel de sílice, que origina la gelificación, se incorpora una gran concentración de Zr(OH) con lo cual hay un mayor número de enlaces Si-O-Zr. En la relación 84/16 sucede todo lo contrario, únicamente se introducirá Zr-OH en la estructura de sílice, con lo cual la intensidad es menor.

Sin embargo, la relación 50/50 muestra como, al finalizar el proceso de secado, esta banda aumenta ligeramente en intensidad. El TEOS finaliza su hidrólisis en este intervalo de secado. Por tanto el agua que hidrolizan estos enlaces será el que se encuentre unido a grupos Zr-OH, puesto que el agua de hidratación posee un enlace más fuerte. Este nuevo grupo Si-OH formado por efecto de la temperatura y por la proximidad al grupo Zr-OH puede condensarse para formar un nuevo enlace Si-O-Zr y, en consecuencia, aumentar el área de la banda.

En la figura 163 se presenta la tendencia de la banda situada a 952 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión Si-O de los grupos Si-OH no puentes.

La evolución es bastante similar en las tres relaciones molares observándose que la tendencia es a mantenerse prácticamente constante durante el secado. Por tanto, no se forman nuevos grupos Si-OH no puente en el medio. Para la relación 50/50 se observa como la banda tiende a disminuir levemente lo que puede atribuirse a la condensación de alguno de estos grupos con otros grupos Zr-OH ó Si-OH.

En la figura 164 se muestra el desarrollo experimentado por la banda situada a 917 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión de los grupos silanoles geminales $=\text{Si}(\text{OH})_2$. Como se comentó el proceso de secado del gel de sílice, esta banda únicamente aparecía para altas concentraciones de agua en el medio. En estas relaciones dicha concentración es la estequiométrica con lo cual la presencia de esta banda no puede ser atribuida a esta vibración. Esta banda la posee únicamente la cristobalita, no teniéndola la sílice vítrea por ejemplo. Por tanto, una mejor asignación de la misma sería debida a la formación de una estructura tipo cristobalita en el período de secado de los geles. La tendencia que presenta esta banda es a **permanecer constante durante todo el proceso de secado para las tres relaciones molares**. Por tanto, esta estructura se adquiere una vez gelificada la muestra y no se modifica.

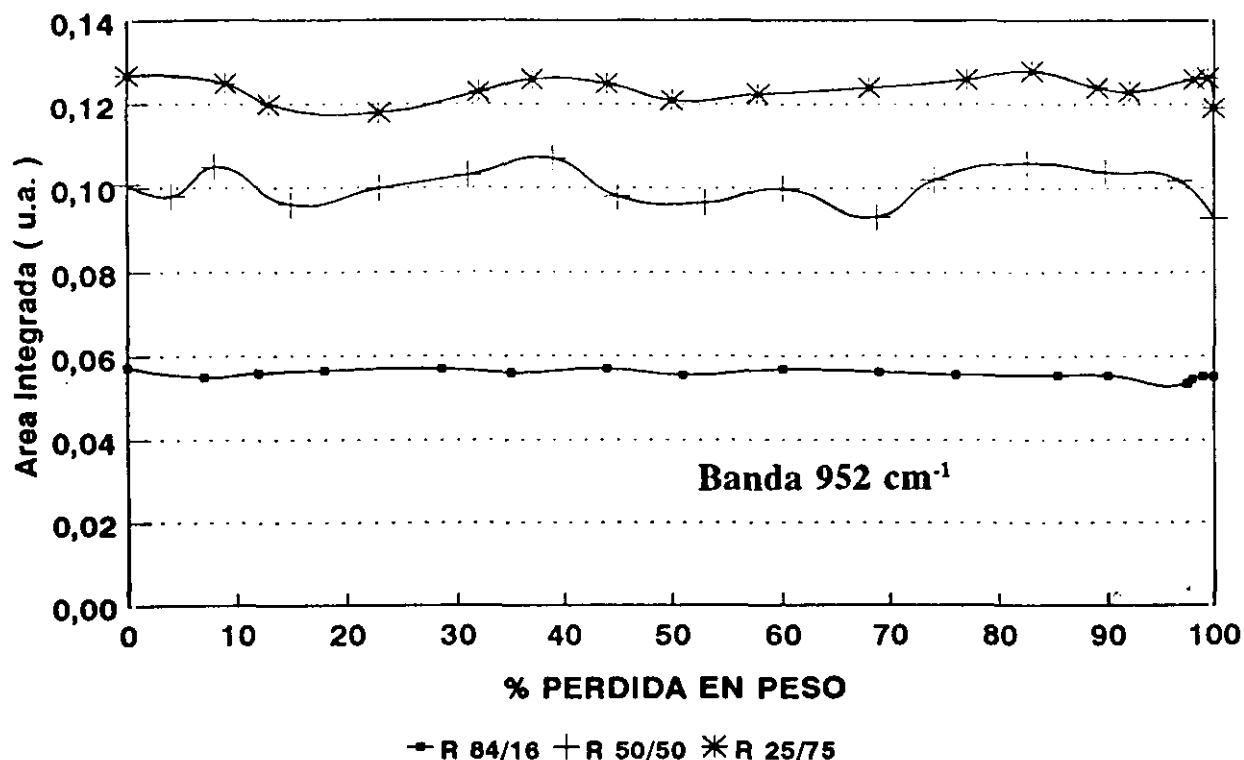


Figura 163.- Evolución de la banda situada a 952 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

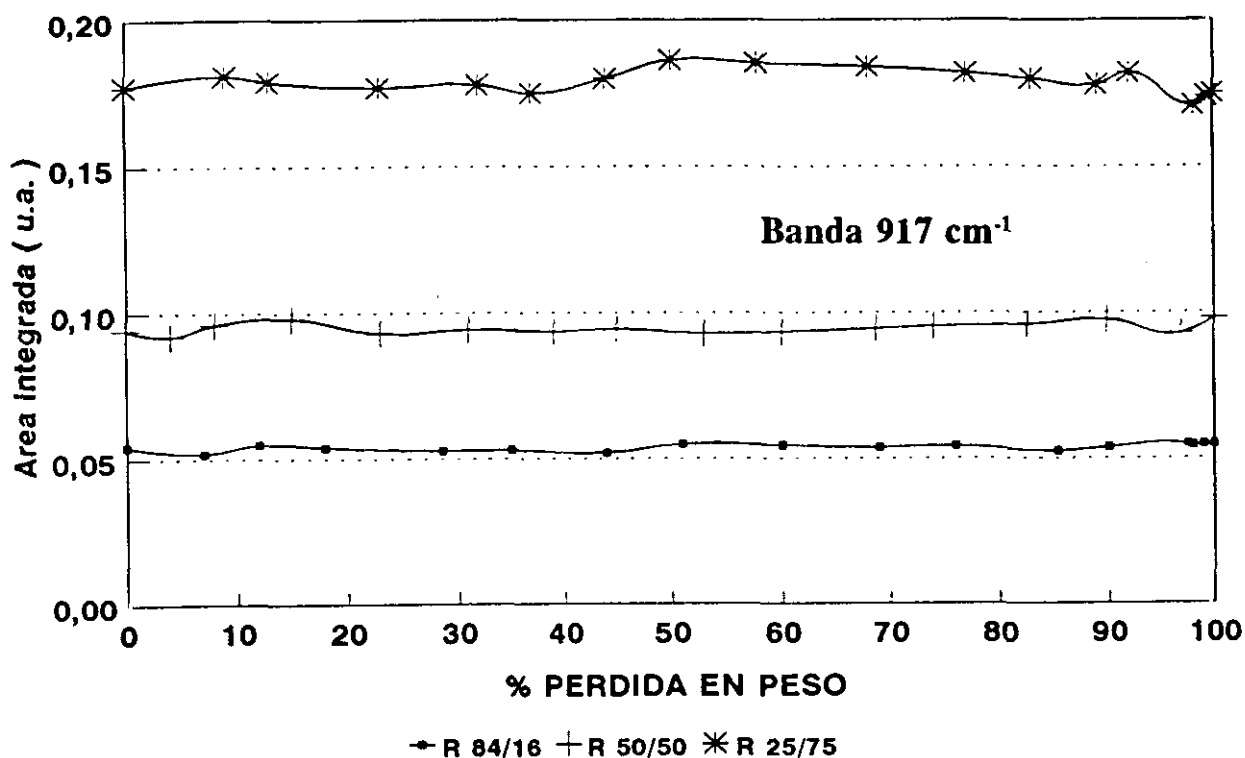


Figura 164.- Evolución de la banda situada a 917 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

En las relaciones 50/50 y 25/75 surge una nueva banda que se encuentra situada a 872 cm^{-1} y cuya tendencia se muestra en la figura 165.

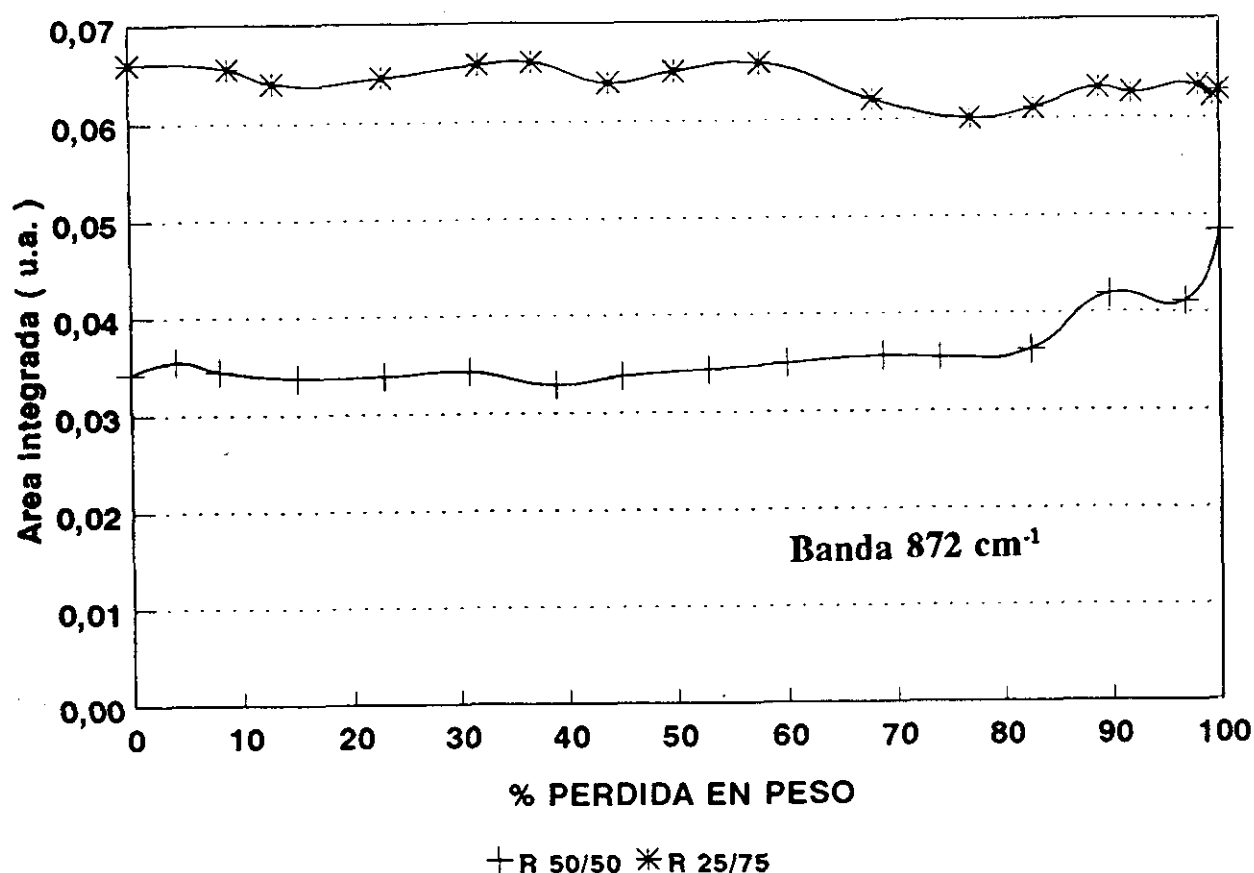


Figura 165.- Evolución de la banda situada a 872 cm^{-1} correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

Esta banda no la posee la relación 84/16 o si la tiene ésta es de muy débil intensidad. Además, aumenta a medida que aumenta el contenido en zirconio en la muestra con lo cual puede asignarse también a las vibraciones Si-O-Zr. La tendencia de dicha banda es totalmente similar a la banda de 982 cm^{-1} , lo que corrobora esta asignación. Esta banda tampoco está presente en el gel de sílice. En la relación 50/50 se observa como se incrementa al final del secado, al igual que la de 982 cm^{-1} , debido a una mayor formación de enlaces Si-O-Zr, generados por la finalización de la hidrólisis del TEOS. En la relación 25/75 esta banda se mantiene prácticamente constante, no se forman nuevas especies.

La banda situada a 982 cm^{-1} es posible asignarla a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Zr debido a su mayor frecuencia, mientras que la situada a 872 cm^{-1} podría asignarse a la correspondiente vibración simétrica.

El aumento del contenido en zirconio produce una disminución en la transmitancia del

espectro infrarrojo en la zona de los 800 cm^{-1} , zona donde se encuentra la vibración de flexión del enlace Si-O-Si o bien la vibración del tetraedro de sílice. Como consecuencia de esta disminución en la transmitancia y la necesidad de elegir una línea base para la deconvolución gaussiana la banda correspondiente a esta vibración no aparece en las muestras correspondientes a las relaciones molares 50/50 y 25/75 lo que no implica que no existan, únicamente que no se pueden analizar en esta zona. De todas formas, en esta figura se muestra la tendencia de esta banda para la relación 84/16. Puesto que es una vibración de flexión del enlace Si-O-Si, la banda se asemeja a las bandas correspondientes a la tensión asimétrica componentes LO y TO, permaneciendo prácticamente constante durante todo el período de secado, es decir, la estructura base formada por tetraedros de sílice se forma en el momento de la gelificación de la muestra.

ZONA DE ANÁLISIS: $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

La característica principal que presentan los espectros infrarrojos para las diferentes relaciones molares sílice-zircona es la disminución en la transmitancia a medida que aumenta el contenido en zircona. Así, la relación 84/16 presenta un espectro prácticamente similar al gel de sílice mientras que el de la relación 25/75 se asemeja bastante al generado por el hidróxido de zirconio, pero la baja concentración de sílice es suficiente como para originar una banda intensa en la zona de los $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ la cual se superpone al espectro del precipitado de zircona. Por tanto, la elección de la línea base se hace bastante difícil. En todas las muestras ha sido la misma línea base que la utilizada en la zona de análisis anterior, es decir, entre los 1575 y 845 cm^{-1} para la relación 84/16, $1550\text{-}765\text{ cm}^{-1}$ para la relación 50/50 y $1260\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ para la relación 25/75. Además, existe un problema adicional y es el gran número de bandas que presentan tanto la sílice como la zircona, número que asciende a un total de 14. Debido a este motivo, la deconvolución se realizó ajustando el espectro infrarrojo de la relación 84/16 con el menor número de bandas posibles y a partir de él ajustar los espectros para las relaciones 50/50 y 25/75. Así, finalmente se obtienen únicamente 7 bandas que son las que se comentarán a continuación.

En la figura 166 se muestra la tendencia de la banda situada a 790 cm^{-1} correspondiente al modo de flexión Si-O-Si de la red de sílice y que aparece únicamente en la relación 84/16.

Como puede observarse, la banda presenta una evolución prácticamente constante durante todo el proceso disminuyendo ligeramente al finalizar el mismo, lo que indica que la estructura base de sílice no se modifica durante el tratamiento de secado a 50°C .

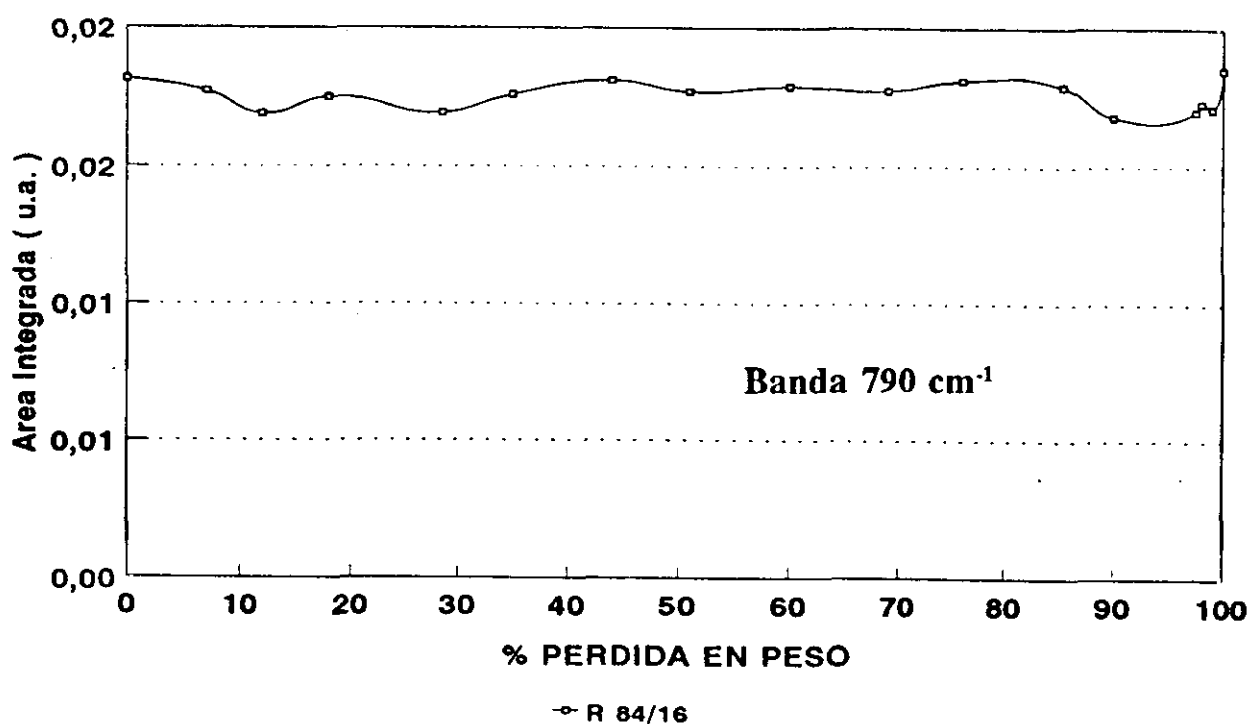


Figura 166.- Evolución de la banda situada a 790 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

En la figura 167 se muestra la evolución de la banda situada a 686 cm⁻¹.

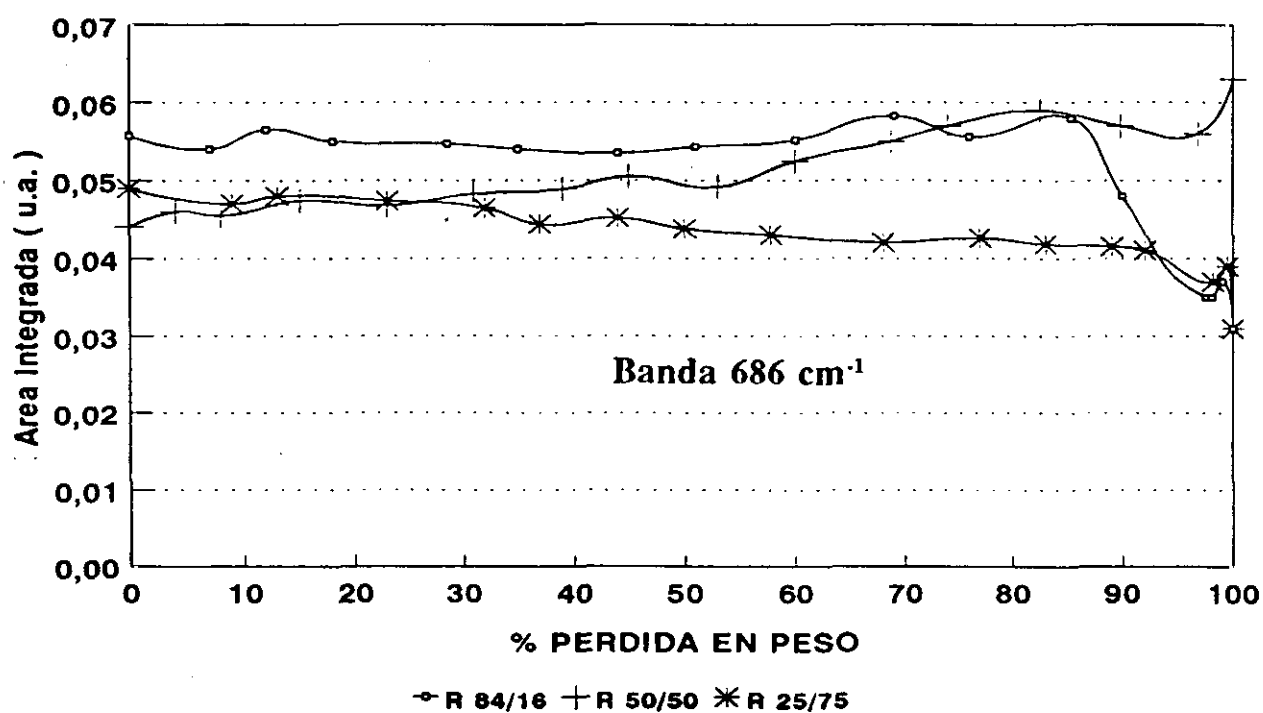


Figura 167.- Evolución de la banda situada a 686 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

Como puede observarse, la tendencia de la banda es bastante similar para las relaciones 84/16 y 25/75, manteniéndose constante hasta el 90% del secado, para posteriormente disminuir. Sin embargo, en la relación 50/50 esta tendencia es creciente en todo momento. Puesto que en esta relación, como se había comentado al interpretar cada una de las bandas de las restantes zonas, el TEOS no se hidroliza totalmente durante dicho proceso, todo parece indicar que esta banda puede ser asignada a algún modo de vibración del enlace Si-O-Zr que se genera por la hidrólisis posterior del TEOS, producida por el agua que poseen los grupos Zr-OH, de forma que es muy posible que ocurra la condensación de los grupos Si-OH y Zr-OH. Por otra parte, en las relaciones 84/16 y 25/75 todo el TEOS se encontraba hidrolizado con lo que no es muy posible la formación de estos nuevos enlaces, sino que son generados durante el período de adición y gelificación. La disminución que sufre la banda al final del proceso de secado indica que existe algún tipo de segregación en la muestra, es decir, una separación de sílice y zircona.

En la figura 168 se muestra la evolución de la banda situada a 595 cm⁻¹.

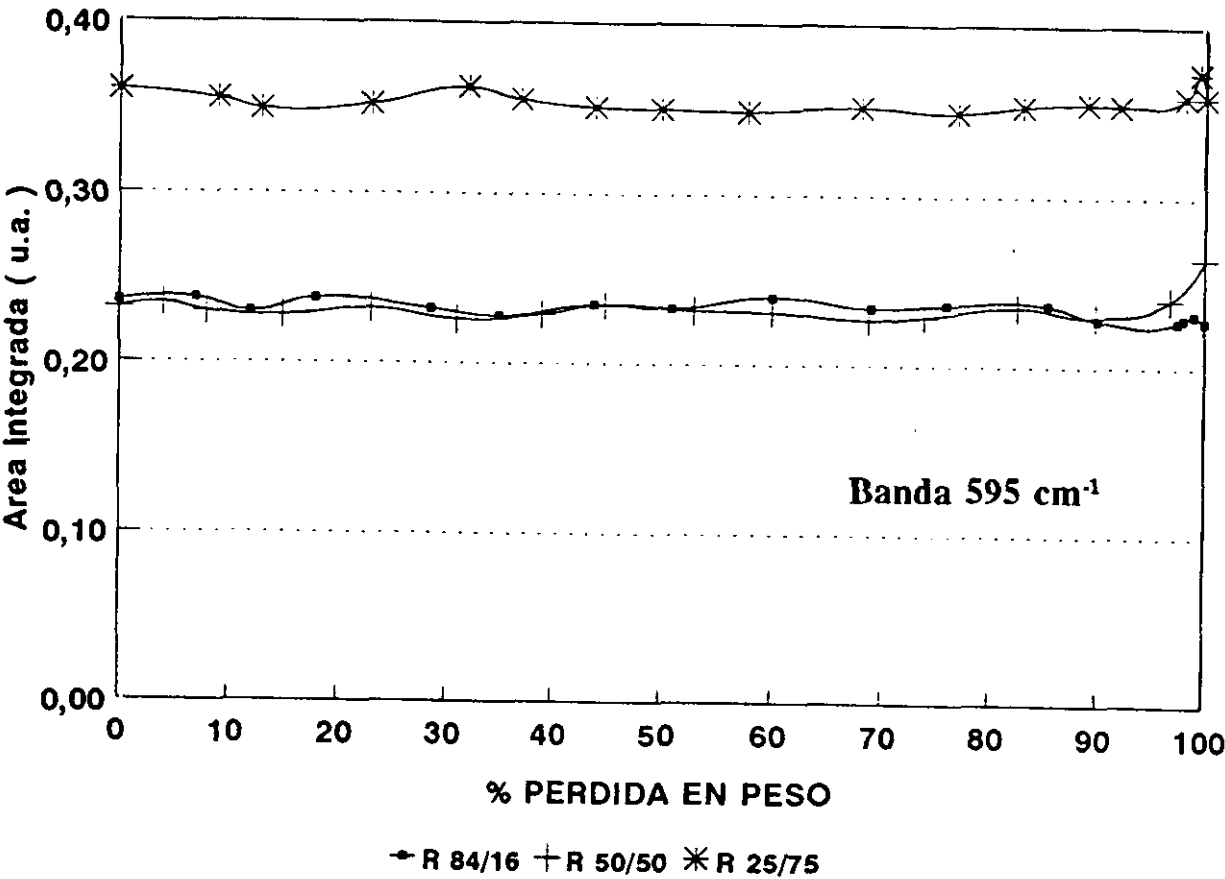


Figura 168.- Evolución de la banda situada a 595 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

Para la relación 84/16 se observa como la banda permanece constante durante todo el tratamiento de secado, sucediendo lo mismo en la relación 25/75. Sin embargo, la relación 50/50 presenta dos zonas bien diferenciadas, la primera de ellas hasta el 85% de pérdida en peso donde también permanece constante y, la segunda hasta el final del proceso, en donde la banda aumenta en intensidad. Puesto que en este momento todo el TEOS se encuentra hidrolizado, dicho aumento es asignado a la formación de un mayor número de enlaces Si-O-Si producto de la hidrólisis final del TEOS.

En la figura 169 se muestra el desarrollo experimentado por la banda situada a 538 cm⁻¹.

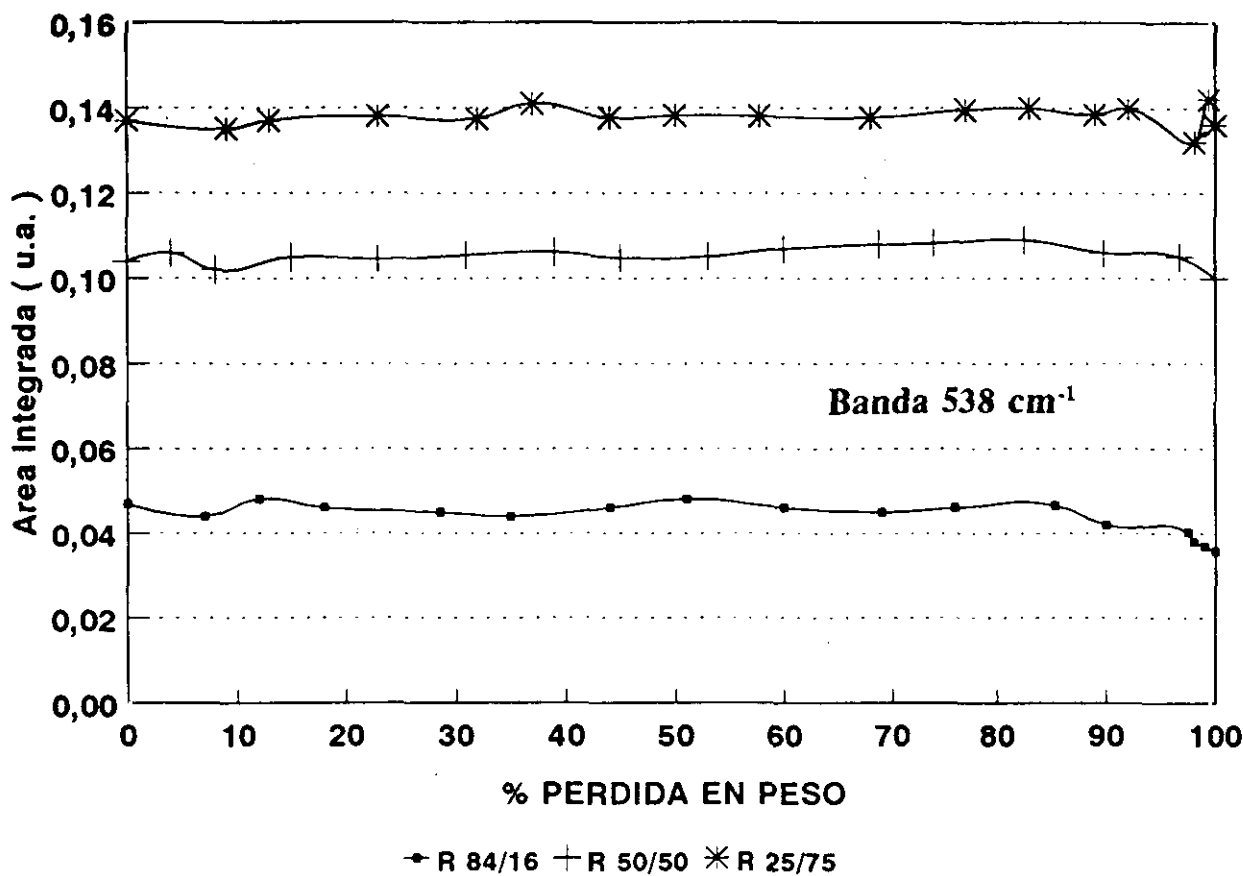


Figura 169.- Evolución de la banda situada a 538 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

Esta banda no la posee la sílice, con lo cual es debida únicamente al enlace Zr-O-Zr o bien a enlaces Si-O-Zr. Como puede observarse, la tendencia que muestra la banda, para las tres relaciones molares, es totalmente similar, permaneciendo prácticamente constante hasta el 80-90% de pérdida en peso relativa, para luego disminuir hasta la finalización del proceso. El valor del área integrada aumenta a medida que aumenta el contenido en zirconio para las

relaciones 84/16 y 50/50. Sin embargo, es parecida para las relaciones 50/50 y 25/75. Si únicamente fuese originada por el enlace Zr-O-Zr esta banda debería poseer más área para la relación 25/75 que para la 50/50, por tanto, esto implica que lo más probable es que sea debida al enlace Si-O-Zr. La disminución que sufre la banda al final del proceso se debe, a una separación de los óxidos SiO₂ y ZrO₂ del enlace Si-O-Zr.

En la figura 170 se muestra la tendencia de la banda situada a 459 cm⁻¹ correspondiente al modo de flexión del enlace O-Si-O y a la vibración del enlace Zr-O-Zr.

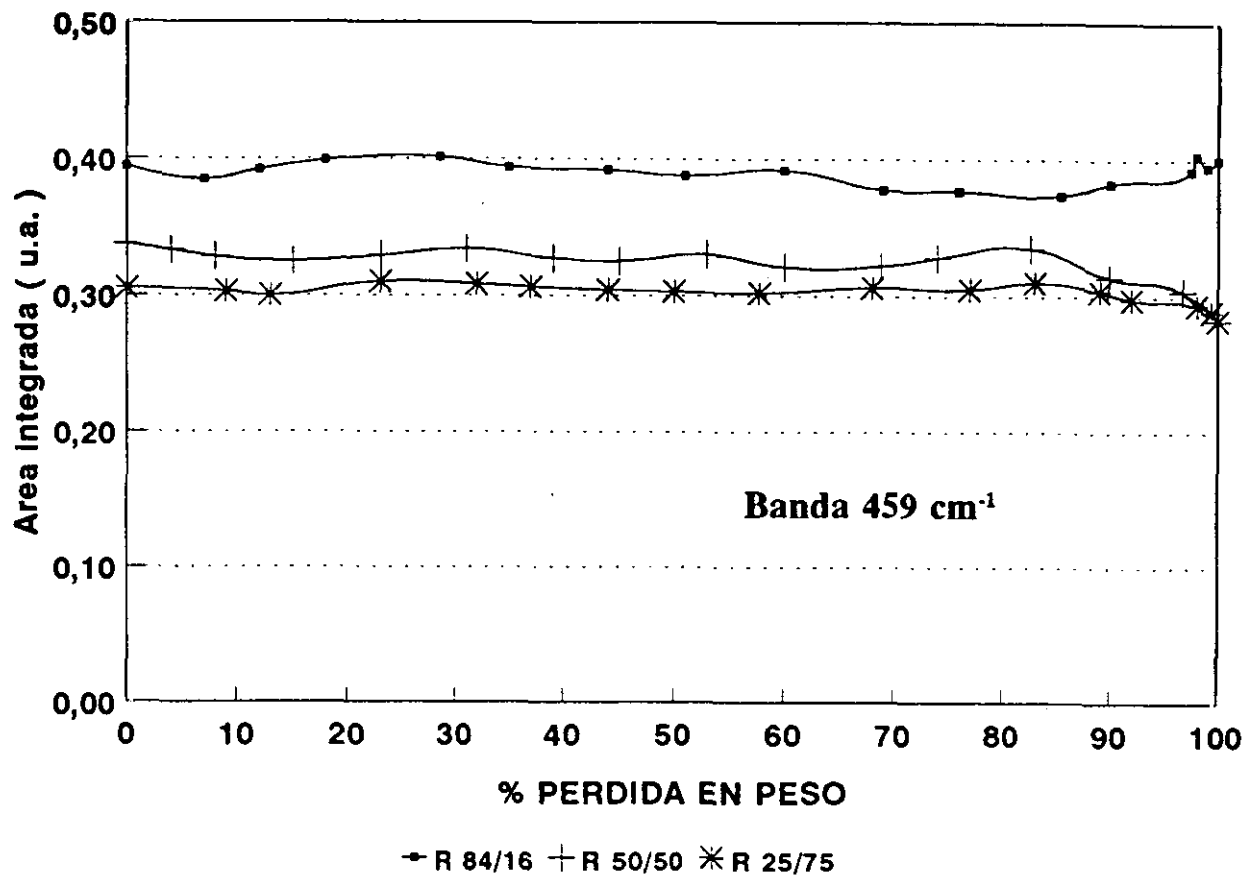


Figura 170.- Evolución de la banda situada a 459 cm⁻¹ correspondiente a la etapa de secado para las tres relaciones molares sílice/zircona.

El desarrollo que presenta para la relación 84/16 es el de ser totalmente constante durante todo el período de secado y, puesto que en este caso el componente mayoritario es la sílice, esta banda es debida a dicho compuesto principalmente. La estabilidad que presenta indica que la red de sílice se forma cuando la muestra gelifica y no experimenta ningún cambio cuando se seca. Por su parte, la relación 50/50 presenta también una zona totalmente constante hasta el 70% de secado, para luego disminuir apreciablemente. Como en esta relación no todo el TEOS se encuentra hidrolizado, y la deformación O-C-C del TEOS también vibra a 468 cm⁻¹,

la disminución de la banda se atribuye por una parte a la hidrólisis total del TEOS y, por otra parte, a la formación de enlaces Si-O-Zr, puesto que si se formaran enlaces Si-O-Si esta banda permanecería constante durante todo el proceso de secado.

Por su parte, la relación 25/75 presenta una tendencia muy próxima a la de la relación 84/16, es decir, en la gelificación se consigue una estructura más bien estable que no se modifica por evaporación de los componentes volátiles.

IV.4.- ETAPA DE CONSOLIDACIÓN.

INTRODUCCIÓN

Los geles secos contienen grupos hidroxilo y grupos alcóxido además de agua y alcohol unidos físicamente. Estos grupos se eliminan mediante el tratamiento térmico. Cuanto mayor sea la relación molar agua/alcóxido durante la preparación del gel, menor es la cantidad de grupos orgánicos retenidos (164,165). Cuando se utiliza una gran cantidad de agua se obtiene una pequeña pérdida en peso a bajas temperaturas, siendo grande a altas debido a la eliminación de los grupos hidroxilo (166).

Cuando se realiza dicho tratamiento, la superficie específica de la muestra se incrementa debido a la eliminación de todos estos grupos de forma que se generan nuevos poros. La evaporación conlleva una gran cantidad de gas que debe difundirse a través de la red de poros, siendo necesario calentar el gel muy lentamente, a menos de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (167,168), para evitar la ruptura si se quieren obtener vidrios monolíticos, esta ruptura es debida a la alta presión que se genera en el interior de los poros.

A altas temperaturas se produce el fenómeno de la sinterización. Este es un proceso en el cual un cuerpo poroso tiende a contraerse, (sinterizar), para reducir su área interfacial. En un material amorfo, la contracción de los poros sucede mediante un mecanismo de flujo viscoso de la fase sólida. Es un proceso muy importante puesto que si los geles poseen una temperatura de transición vítrea por debajo de los 600°C este proceso comienza antes de que se haya producido la evaporación de todos los compuestos volátiles dando lugar a la ruptura del gel (1).

Cuando se realiza el tratamiento térmico y posterior sinterización se producen cambios estructurales en el gel que pueden ser detectados mediante la espectroscopía infrarroja. A continuación se interpretarán los espectros infrarrojos de todos los geles estudiados desde una temperatura de 50°C , después del proceso de secado, hasta los 1000°C temperatura máxima de tratamiento.

IV.4.1.- ANÁLISIS TERMO-DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO EN LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN.

Como consecuencia del proceso de obtención de estas muestras, es decir, a partir de la hidrólisis y policondensación de los alcóxidos de silicio y zirconio, adición de agua para proceder a la hidrólisis y, así como, tanto la adición y generación de alcoholes en el medio, es posible detectar mediante la técnica de análisis termo-diferencial la pérdida de estos compuestos ya sea debida a una evaporación o bien a una combustión. También, es posible detectar cambios de

fase en sistemas cristalinos así como la generación de éstas a partir de compuestos totalmente amorfos.

A continuación se comentarán las curvas ATD y TG para cada una de las muestras estudiadas.

IV.4.1.1.- ESTUDIO ATD/TG EN EL GEL DE SÍLICE.

En la figura 171 se presentan las curvas ATD y TG para la muestra de sílice en el intervalo comprendido entre temperatura ambiente y 1500°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

La curva ATD presenta dos bandas nítidas centradas a 150 y 390°C. La anchura correspondiente a la primera banda es de aproximadamente 250°C y de carácter endotérmico. Esto implica que la muestra está absorbiendo calor. Esta banda es asignada a la evaporación de agua y alcohol que se encuentra tanto en el interior de la muestra llenando los poros, así como en la superficie. Como puede comprobarse en la curva TG, esta banda proporciona un 14% de pérdida en peso sobre el 18% de pérdida total.

La anchura que presenta la banda es consecuencia del tipo de poros y de la situación externa e interna en la que se encuentren el agua y el alcohol. Por lo tanto, si los poros son superficiales, estos compuestos saldrán rápidamente mientras que, si se encuentran en el interior de la muestra o bien los poros son de pequeño tamaño, microporos, se necesitará un mayor aporte energético para proceder a su eliminación y de ahí que la finalización de la banda esté situada alrededor de los 250°C.

El pequeño pico situado a 390°C es de carácter exotérmico y es originado por la combustión bien de alcoholes que se encuentran introducidos en poros de pequeño tamaño o bien por la combustión de TEOS sin hidrolizar. Esta segunda probabilidad es menor debido a la alta relación molar agua/TEOS utilizada. Esta combustión no produce el ennegrecimiento de la muestra como sucede con las demás relaciones molares.

La curva TG en esta zona también presenta una ligera disminución que se corresponde a una pérdida en peso del 4% aproximadamente indicando la presencia de una pequeña cantidad de compuestos que puedan ser combustionados.

A partir de este segundo pico, el registro ATD no muestra ningún cambio más. Únicamente se observa una cierta tendencia a adquirir de nuevo la línea base inicial. Esta tendencia presenta un cierto carácter endotérmico y es atribuido a la eliminación de los grupos hidroxilo de los silanoles que se encuentran en el interior de los poros, puesto que, mediante

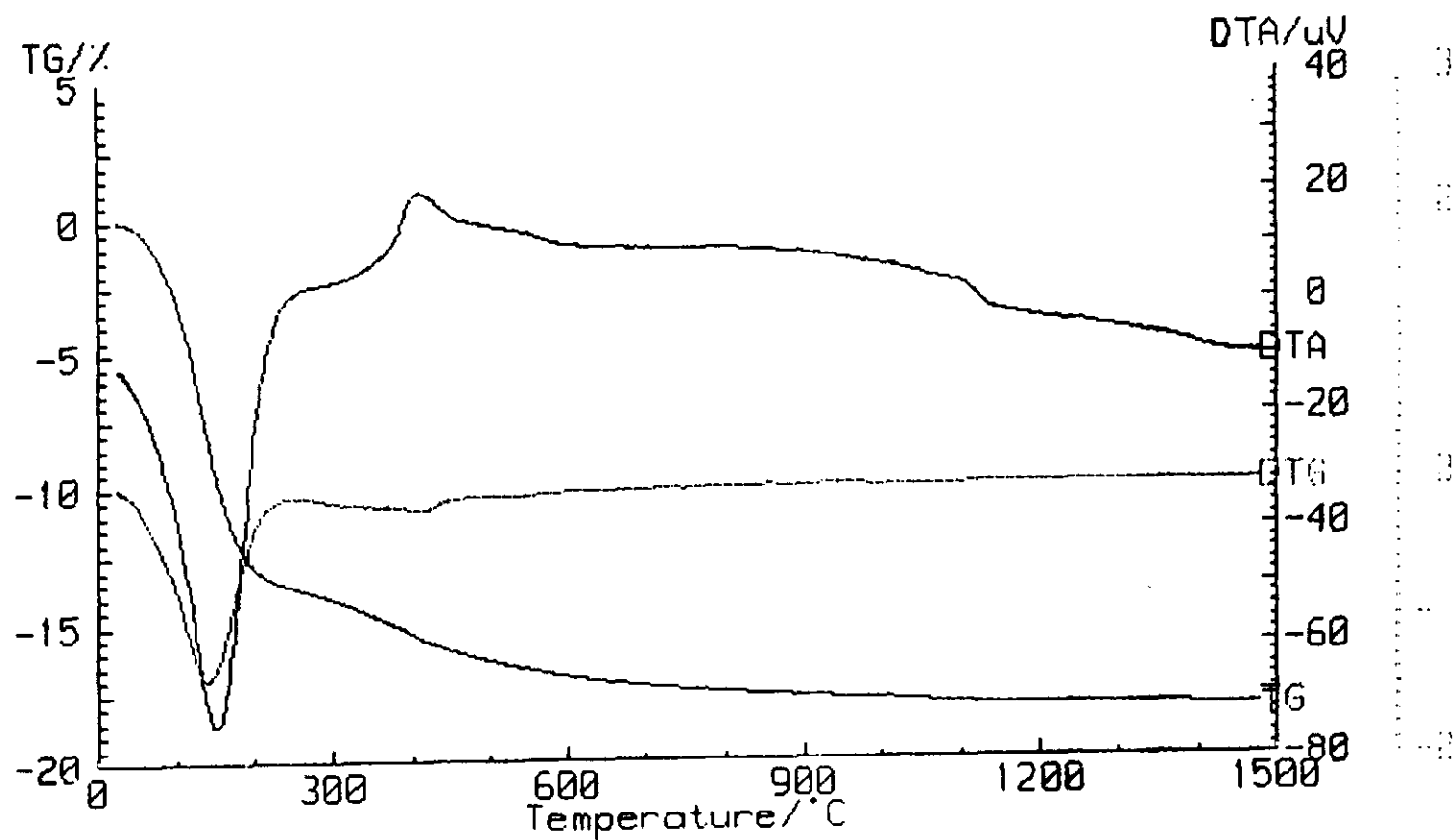


Figura 171.- Registro ATD/TG para el gel de sílice.

el aumento de la temperatura, se produce la condensación liberándose una molécula de agua. Como se verá posteriormente, mediante la técnica de deconvolución gaussiana se observó como estos grupos se eliminaban de forma paulatina en un amplio intervalo de temperaturas.

IV.4.1.2.- ESTUDIO ATD/TG EN EL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

En la figura 172 se presenta las curvas ATD/TG para la muestra correspondiente al precipitado de hidróxido de zirconio.

La curva ATD exhibe un pico de carácter endotérmico centrado a 150°C que se encuentra comprendido entre las temperaturas de 100 y 250°C. Este pico lleva asociada una pérdida de peso de aproximadamente el 15% frente al 26% total, y es atribuido a la pérdida de agua de la muestra, agua que se encuentra entre las partículas del sólido, y también a alcohol residual.

Posteriormente y a más alta temperatura, aparece un hombro y un pico de carácter exotérmico. El hombro se encuentra situado a 260°C y el amplio pico centrado a 300°C. Debido al carácter exotérmico, puede decirse que se corresponde con la combustión del propanol que se encuentra en el interior de las partículas y, en consecuencia, más retenido. Se ha observado que, durante la etapa de tratamiento térmico realizada sobre esta muestra y sobre estas temperaturas se produce un ennegrecimiento de la muestra como producto de la formación de carbón en su interior. Dicho color va eliminándose a partir de los 400°C.

También, puede ser consecuencia de la combustión de restos alcóxido residuales aunque si existen, deben producir un pequeño pico puesto que el TPOZ es muy fácilmente hidrolizable. Por tanto, estos amplios picos, que se encuentran en un intervalo de temperaturas de 100°C, son consecuencia de la combustión del alcohol. La pérdida en peso que genera es del 7%.

Posteriormente, a 420°C, aparece un pico muy nítido correspondiente a la transformación de zircona amorfa en zircona tetragonal. Es de carácter exotérmico como consecuencia de la evolución de la muestra hacia una estructura más estable; y en suma, menos energética. Sin embargo, aunque sea un cambio estructural, lleva asociada una pérdida en peso del 4%, que no puede ser real y esta pérdida sea producto de la no finalización del proceso de combustión del alcohol. Puede observarse claramente como el inicio de este pico no parte de línea base sino que comienza antes de haber finalizado el proceso anterior.

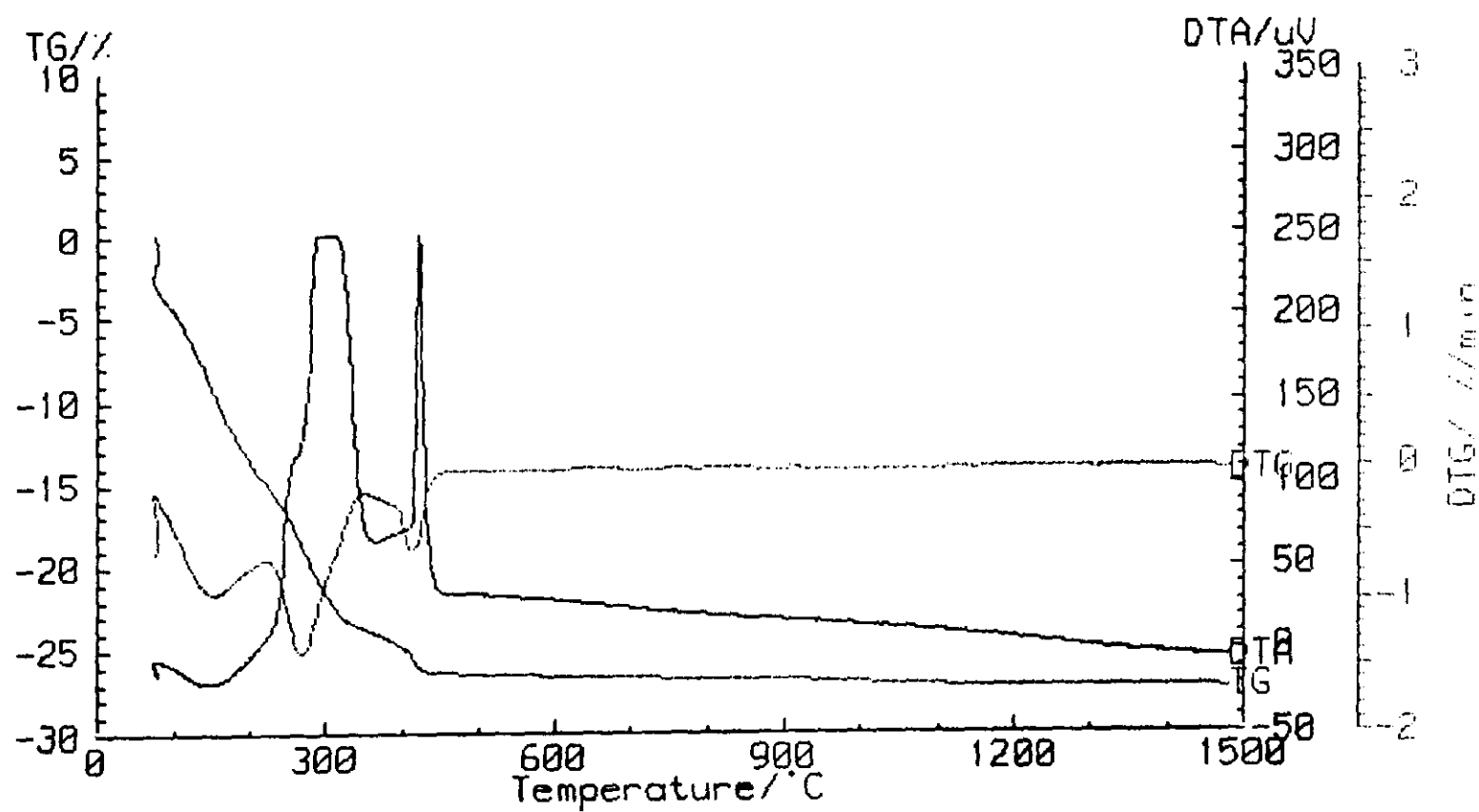


Figura 172.- Registro ATD/TG para el precipitado de hidróxido de zirconio.

A partir de la finalización del proceso de transformación estructural, la curva ATD presenta una tendencia a adquirir línea base que según Ettiene y col.(157) es debido a la transformación de zircona tetragonal en zircona monoclinica. Esta transformación no conlleva un cambio en la curva ATD en forma de pico exotérmico como ocurre en la primera transformación. Tampoco se aprecia ninguna pérdida en peso.

IV.4.1.3.- ESTUDIO ATD/TG EN EL GEL DE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA 84/16.

En la figura 173 se presentan las curvas ATD/TG de la muestra de composición 84% sílice 16% zircona.

La curva ATD exhibe dos zonas bien diferenciadas. La primera de ellas comprendida hasta una temperatura de 500°C en la cual se observan picos endotérmicos y exotérmicos y la segunda a partir de 500°C hasta el final de la temperatura de análisis en la cual no se observa ningún tipo de transformación.

En la primera zona, hasta los 500°C, se aprecian dos picos centrados a 150 y 290°C respectivamente que están asociados a procesos de evaporación, lo que es consecuencia de su carácter endotérmico. Esta evaporación es originada por moléculas de agua y alcoholes residuales que se encuentran situados en la superficie de ahí el pequeño cambio de pendiente que sufre este primer pico alrededor de los 100-110°C, y en el interior de las partículas pero fácilmente evaporables lo que hace que en su eliminación sea necesario el suministro de un mayor aporte energético. Como consecuencia de ello, el intervalo de temperaturas, en el cual se produce este proceso es de unos 200°C. La pérdida de peso que sufre la muestra en este intervalo es de un 13,3%.

Posteriormente aparece un pico en un intervalo de temperaturas bastante estrecho, comenzando aproximadamente a los 250°C y finalizando a los 325°C. Este pico también es de carácter endotérmico debido a una segunda evaporación de alcoholes y agua que se encuentran situados en el interior de la estructura reticular generada principalmente por la sílice. No hay que descartar la presencia en esta zona de un proceso de combustión por dos motivos fundamentales. El primero de ellos debido al desplazamiento que sufre la línea base con respecto al origen de la misma el cual es de carácter exotérmico, y el segundo es la adquisición de la muestra de un color oscuro cuando se realiza el tratamiento térmico.

La pérdida en peso en el intervalo de temperaturas de 250 a 350°C es del 7,1%, no siendo posible discernir que porcentaje es debido a la evaporación y cual a la combustión.

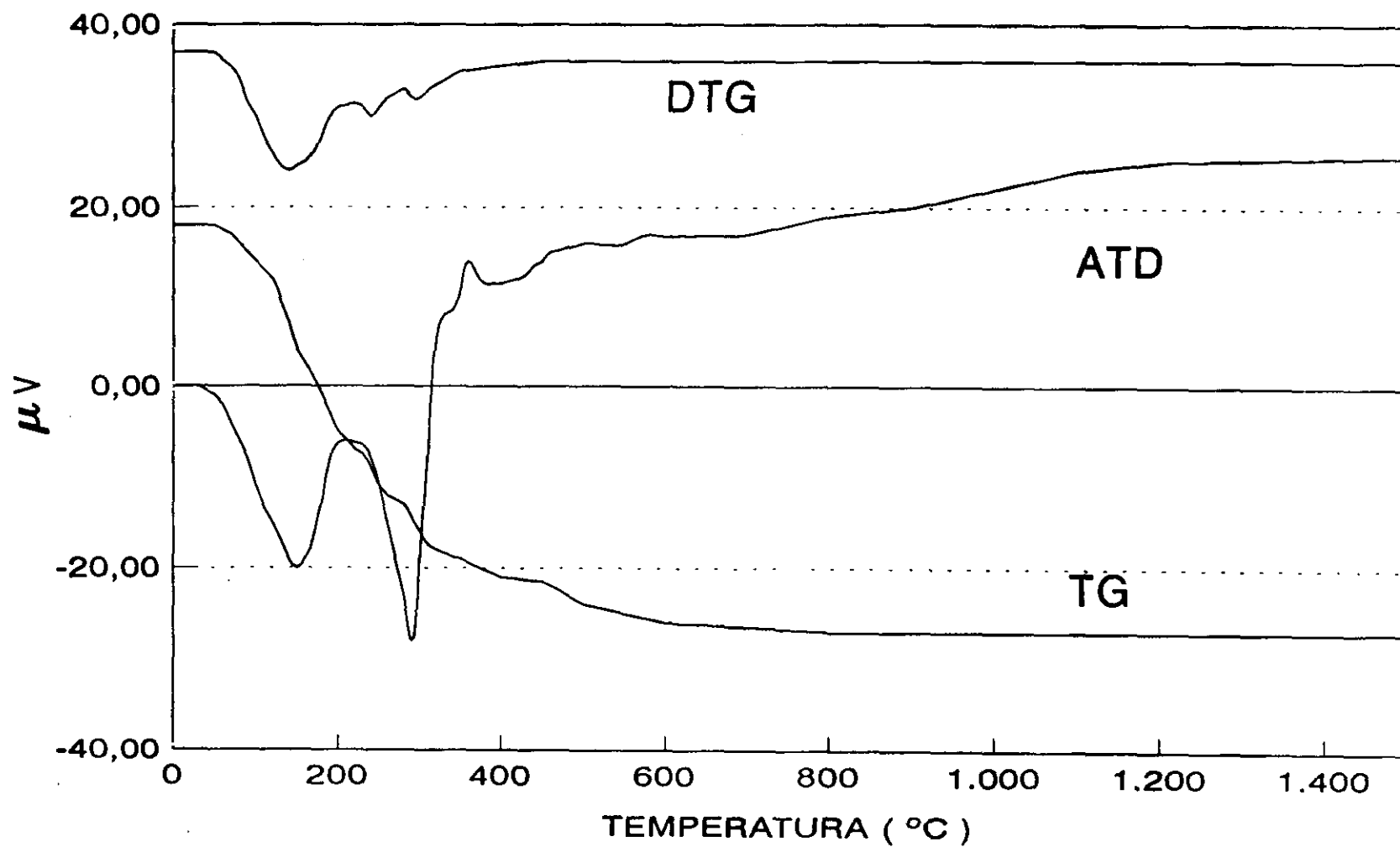


Figura 173.- Registro ATD/TG para el gel de relación molar sílice/zircona 84/16.

Al igual que en la curva ATD de la sílice, aparece un pico de pequeña intensidad y de carácter exotérmico situado a 450°C que se encuentra desplazado unos 50°C con respecto al que aparece en la muestra de sílice. Este pico es originado, por tanto, por la combustión de radicales orgánicos provenientes del TEOS debido a la alta proporción del mismo en la muestra. La pérdida en peso que tiene lugar en este intervalo de temperaturas es de únicamente el 1,6% del total.

Como se comentó anteriormente, a partir de este pico no aparece ninguno más, lo que indica que la muestra no sufre ninguna otra transformación. Únicamente, se observa una pequeña pérdida en peso que finaliza alrededor de los 800°C y que es atribuida al proceso de consolidación, de grupos Si-OH y Zr-OH, en el cual se elimina agua. Esta pérdida en peso es del 2,6%.

En estas curvas no aparece el pico debido a la transformación que sufre la zircona al pasar de amorfa a tetragonal. Por tanto, no se produce ningún tipo de segregación y, por tanto puede pensarse, que los octaedros de zircona se encuentran muy bien distribuidos dentro de una estructura reticular formada por tetraedros de sílice generándose uniones Si-O-Zr bastante estables. Esto viene confirmado por los difractogramas de Rayos X donde no se observaba ningún tipo de cristalización hasta la temperatura máxima de tratamiento.

IV.4.1.4.- ESTUDIO ATD/TG EN EL GEL DE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA 50/50.

En la figura 174 se presentan las curvas ATD/TG para la muestra de relación molar 1:1 sílice/zircona. Estas curvas son prácticamente idénticas a la relación anterior observándose como el primer pico se encuentra también centrado a 150°C, el cual es de gran amplitud, teniendo lugar una pérdida en peso del 16,2%, pérdida algo superior a la de la relación 84/16, lo que se atribuye también como consecuencia de la evaporación de agua y alcoholes. Sin embargo, el segundo pico se encuentra centrado a menor temperatura, sobre los 260°C, es decir, 40°C por debajo de la relación anterior. Esta disminución es atribuida a la formación de una estructura reticular más abierta como consecuencia de la presencia de una mayor cantidad de zircona en el medio en la cual la eliminación de los grupos que se encuentran en su interior es más fácil. Como se verá posteriormente en las distribuciones de poros obtenidas mediante la adsorción desorción de nitrógeno, éstos son de mayor tamaño que en la relación 84/16 lo que induce a que **la eliminación sea mucho más fácil y de ahí la aparición a menor temperatura. También es** asociado a la combustión de los alcoholes que se encuentran más impedidos para ser evacuados.

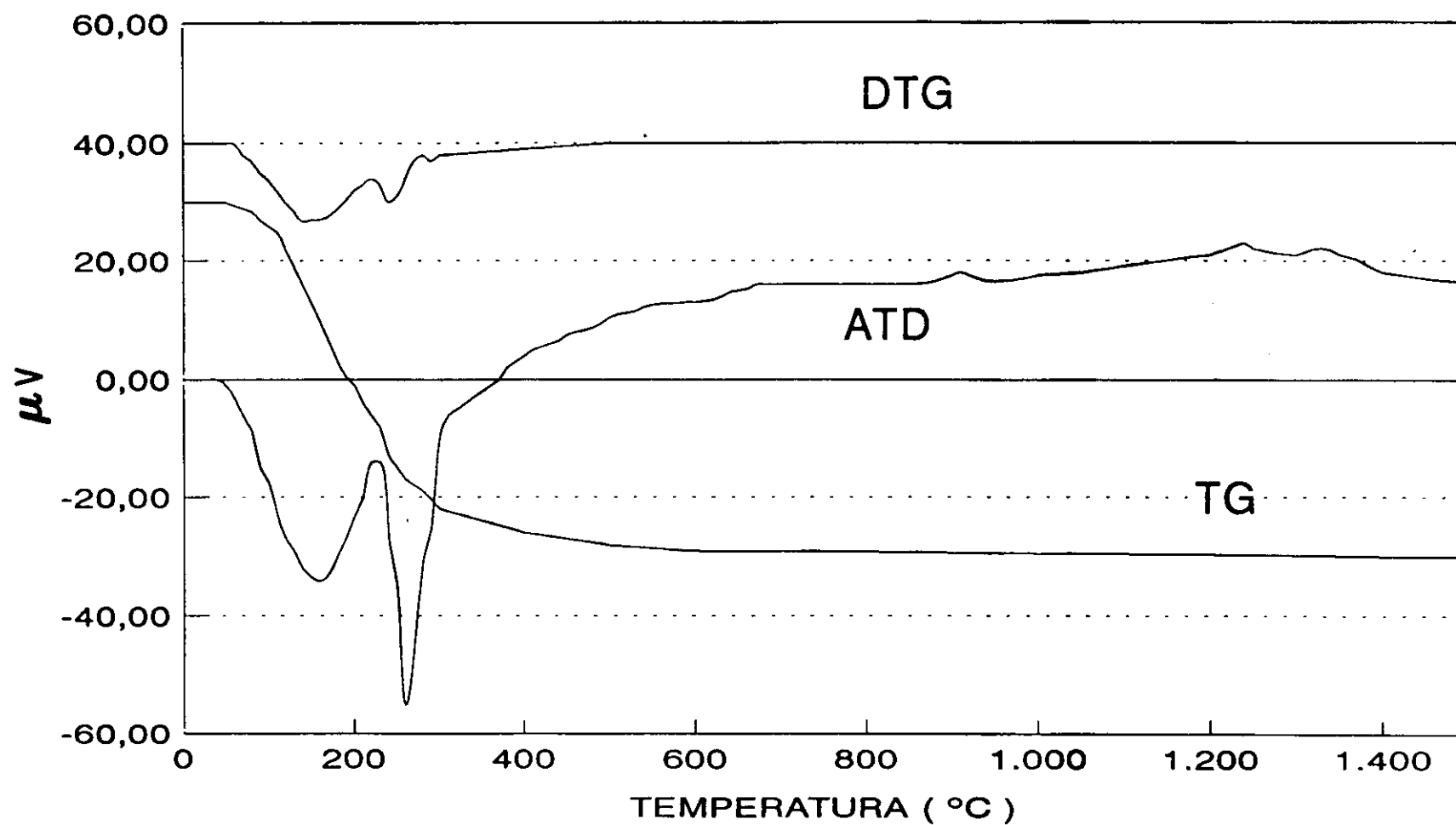


Figura 174.- Registro ATD/TG para el gel de relación molar sílice/zircona 50/50.

Este segundo pico lleva asociada una pérdida en peso del 7,4%, pérdida que es del mismo orden de magnitud que para la relación 84/16.

En la curva ATD no se aprecia el pequeño pico de carácter exotérmico atribuido a la combustión de los radicales orgánicos provenientes del TEOS y que se encontraba a 450°C.

Como se verá en la difracción de Rayos X, esta muestra comenzaba a cristalizar en forma de zircona tetragonal a partir de los 900°C. Esta transformación puede detectarse claramente, aunque sea de pequeña intensidad, por el pico de carácter exotérmico que se encuentra situado a 920°C. Esto implica que existen zonas en las cuales la zircona es compuesto mayoritario, bien porque se hayan generado en la hidrólisis o bien como consecuencia de la disgregación de la muestra. Esta segunda probabilidad es probablemente la más exacta puesto que si se hubiesen producido zonas más ricas de zircona en el proceso de hidrólisis se hubiese observado claramente el pico de transformación de zircona amorfa a tetragonal situado a 420°C y los difractogramas de Rayos X de todas las muestras mostrarían esta cristalización, hecho que sólo ocurre en el de 1000°C. Debido a que es un proceso de transformación estructural no lleva asociada una pérdida en peso.

Entre los 400°C y la temperatura final de ATD la pérdida en peso es del 2,6% del total atribuido a la pérdida de grupos Si-OH y Zr-OH.

Puede decirse, visto el ATD de esta muestra que la hidrólisis y posterior policondensación de los alcóxidos de silicio y zirconio da lugar a una estructura reticular tridimensional bastante estable, con octaedros de zircona y tetraedros de sílice bien entremezclados. Esta estructura es bastante homogénea, en composición, hasta la temperatura de 900°C, momento en el cual se produce la disgregación de la muestra en sus componentes individuales.

IV.4.1.5.- ESTUDIO ATD/TG EN EL GEL DE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA 25/75.

En la figura 175 se presentan las curvas ATD/TG para la muestra de relación 25% de sílice, 75% de zircona.

En la curva ATD se observa un gran pico sentido a 150°C de carácter endotérmico, que lleva asociada una pérdida en peso del 19,2% del total del mismo orden de magnitud que en la muestra 50/50. Sin embargo, este pico presenta una diferencia con respecto a los observados en las anteriores relaciones sílice/zircona y es que al finalizar se alcanza la misma línea base original. Posteriormente aparece el pico atribuido a la eliminación de agua del interior de los poros, esta eliminación está más impedida por lo que ahora el pico se encuentra centrado a

obtenido en la etapa de secado. En el caso del gel de sílice y del precipitado de zircona, en el proceso de secado la pérdida en peso mayor era obtenida para el gel de sílice mientras que aquí es mayor la del precipitado de zircona. Esto es debido a la presencia de agua de coordinación que se encuentra unida al precipitado de hidróxido de zirconio, agua que no se elimina a 50°C sino que se necesita un mayor aumento de la temperatura. También es debido al tipo y tamaño de los poros existentes en las muestras.

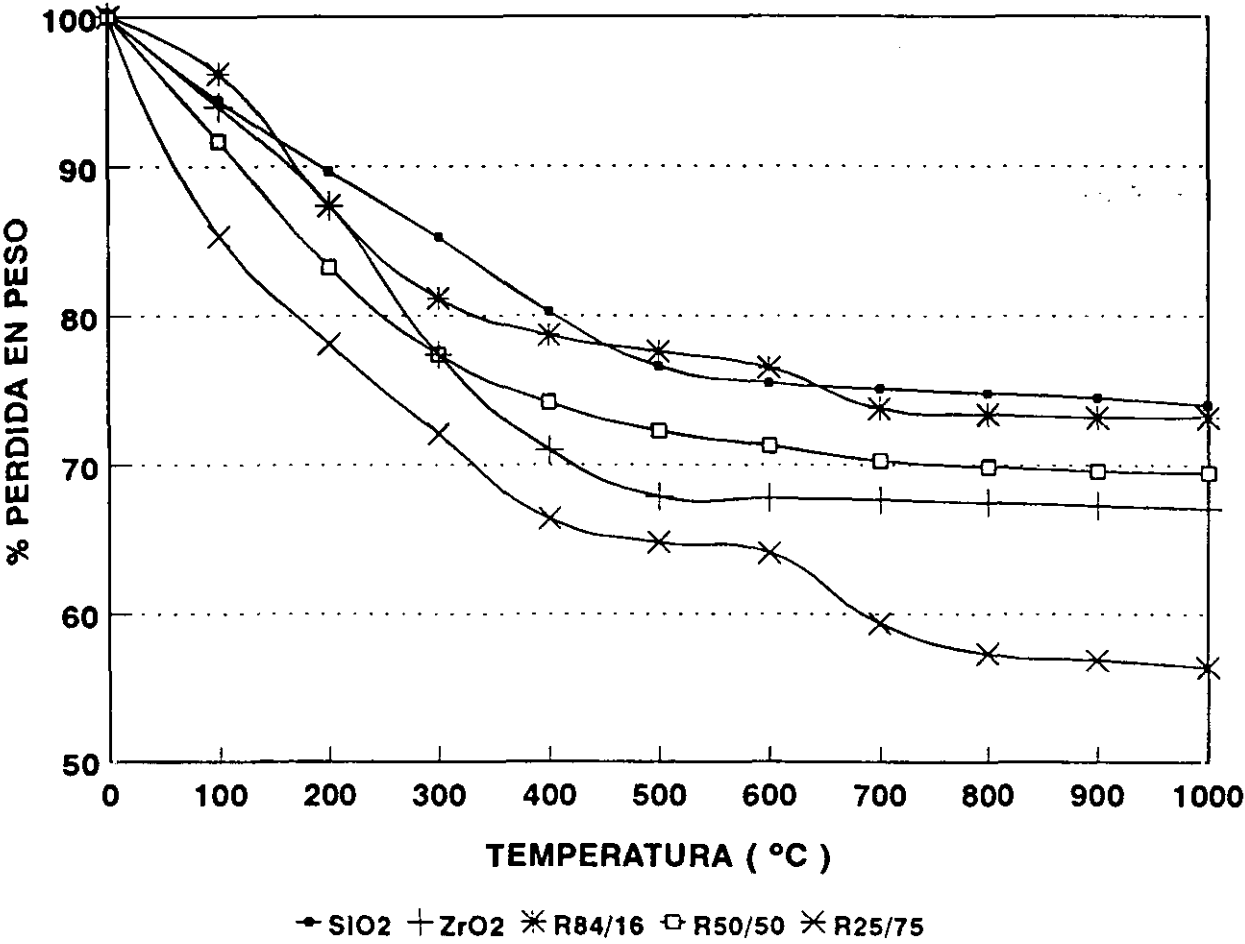


Figura 176.- Pérdida en peso durante la etapa de consolidación para todas las muestras estudiadas.

En las diferentes relaciones molares sílice-zircona se observa la misma tendencia, es decir, mientras que en el proceso de secado la máxima pérdida de peso correspondía a la relación 84/16 y la de menor a la relación 25/75, el alto contenido en hidróxido de zirconio que posee esta última muestra hace que su pérdida en peso sea mayor durante el tratamiento térmico. La **relación 50/50, tanto en el secado como en este proceso, se mantiene intermedia entre las otras dos relaciones** debido a su contenido intermedio en hidróxido de zirconio.

IV.4.3.- ESTUDIO MEDIANTE D.S.C. DE LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN.

En la aplicación de esta técnica en la etapa de secado pudieron observarse varios cambios en los registros, es decir, varios picos. El primero de ellos se encontraba centrado aproximadamente sobre los 100°C y era atribuido a la eliminación de agua y alcohol. Posteriormente aparece un nuevo pico situado entre los 250 y 350°C, dependiente de la proporción de zircona presente en el medio, y que era atribuido a agua de coordinación enlazada al hidróxido de zirconio. Este pico no aparece en la muestra formada únicamente por gel de sílice. Y por último un tercer pico de carácter exotérmico que sólo aparecía en la muestra de zircona, situado a 430°C atribuido a la cristalización de la muestra, es decir, la transformación amorfa-tetragonal.

IV.4.3.1.- ESTUDIO MEDIANTE D.S.C. DE LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN DE UN GEL DE SÍLICE.

En el secado, en la muestra formada únicamente por gel de sílice se observaba un solo pico, al final del proceso, situado a 191°C.

En la figura 177 (A, B, C, D, E, F) se presentan los registros DSC para esta muestra cuando ha sido sometida a un tratamiento térmico de 100, 200, 300, 400, 700 y 1000°C.

En los registros correspondientes a las temperaturas de tratamiento de 100 y 200 °C , figura 177 A y B, puede apreciarse como todavía continua este pico si bien la característica fundamental es el desplazamiento hacia mayores temperaturas. En la muestra tratada a 100°C este pico está situado a 201°C mientras que para la muestra tratada a 200°C se desplaza hasta los 234°C. Este desplazamiento es atribuido a una mayor necesidad de aporte energético, es decir, una mayor temperatura para producir la evaporación. Por tanto será agua que se encuentre fuertemente retenida por la estructura.

La principal diferencia existente entre los registros correspondientes a las temperaturas de tratamiento de 300 y 400 °C, figura 177 C y D, respecto a los anteriores es la eliminación del pico de evaporación para la muestra tratada a 400°C, mientras que para la muestra tratada a 00°C todavía sigue apareciendo. Este pico se encuentra situado sobre los 240°C.

Por tanto la temperatura de 400°C es suficiente como para poder eliminar todo el agua que queda ocluida en los microporos de la estructura tridimensional. El registro DSC de la muestra tratada a 400°C es totalmente similar al producido por la línea base del equipo.

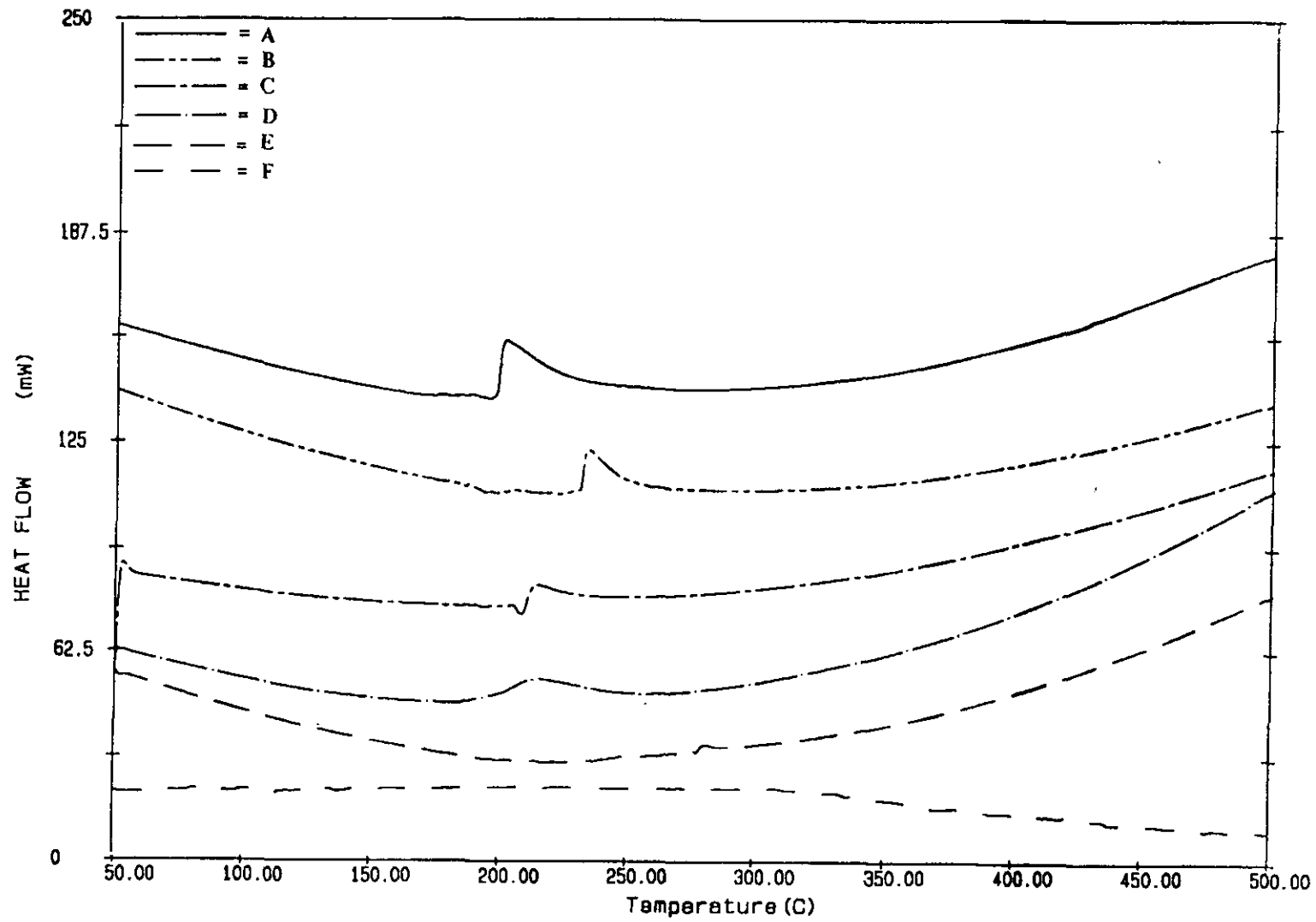


Figura 177.- Calorimetría Diferencial de Barrido para los geles de sílice en la etapa de consolidación, donde: A) 100 °C, B) 200 °C, C) 300 °C, D) 400 °C, E) 700 °C y F) 1000 °C.

Los registros correspondientes a las muestras tratadas a 700 y 1000°C, figura 177 E y F, son totalmente idénticas al registro de 400°C indicando que la muestra no sufre ningún cambio, ni evaporación o pirolización ni tampoco cambio estructural.

En la figura 178 se muestran las tendencias correspondientes al área del pico así como su posición.

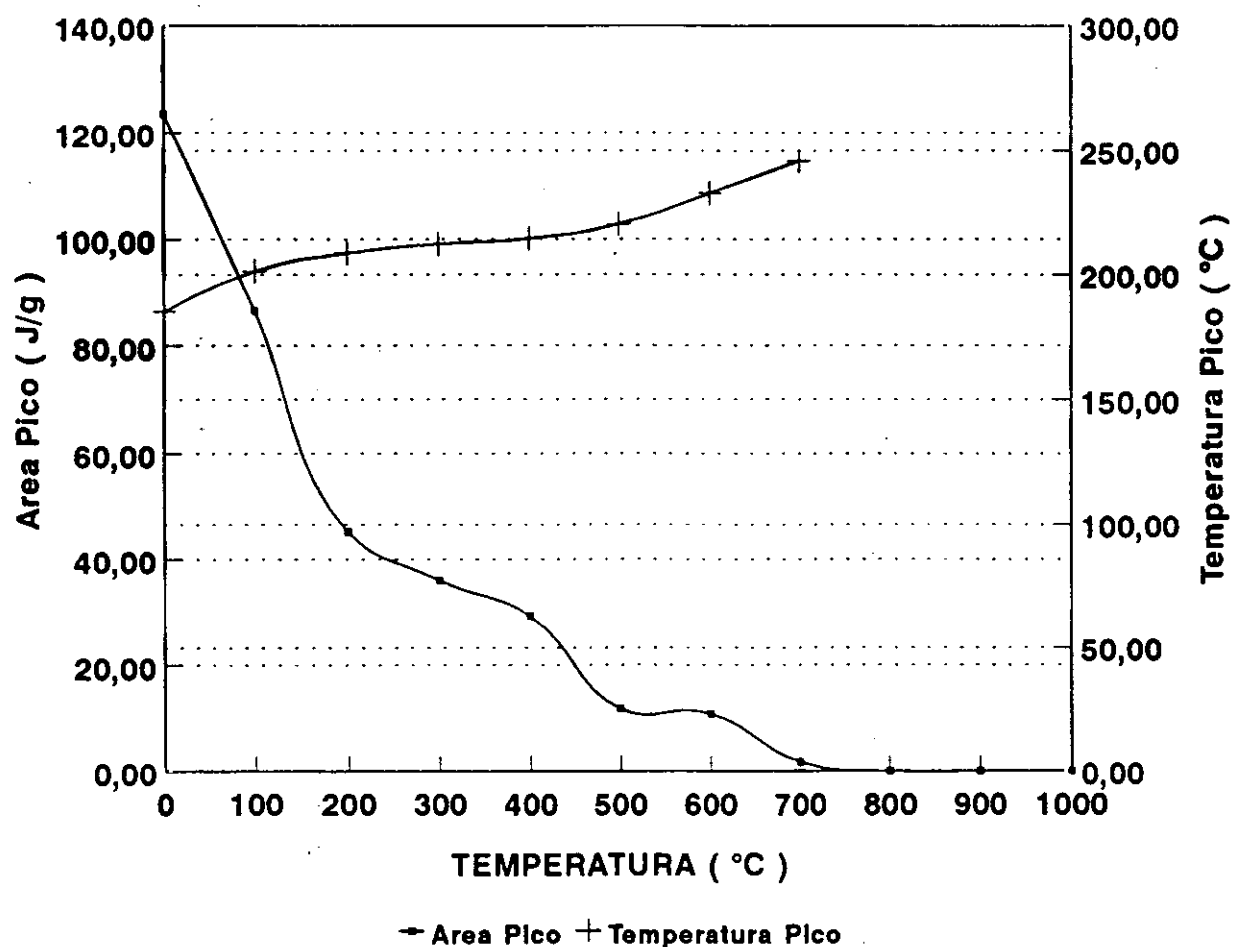


Figura 178.- Evolución del área y de la posición del pico correspondiente a la evaporación en el gel de sílice durante la etapa de consolidación.

En esta figura puede observarse como la disminución en el área se hace muy acusada eliminándose totalmente a 400°C y a su vez como la temperatura a la cual aparece dicho pico se incrementa debido a la necesidad de un mayor aporte energético.

IV.4.3.2.- ESTUDIO MEDIANTE D.S.C. DE LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN DEL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

La muestra formada por el precipitado de hidróxido de zirconio presentaba, durante la etapa de secado, tres picos nítidos situados alrededor de 140, 400 y 426°C, picos correspondientes a la evaporación de agua y propanol, ruptura del agua de coordinación y su eliminación y la transformación zircona amorfa-zircona tetragonal respectivamente.

En la figura 179 (A, B, C, D, E, F) se presentan los registros DSC correspondientes a la muestra de zircona tratada térmicamente a 100, 200, 300, 400, 500 y 1000°C.

El DSC del tratamiento térmico a 100°C manifiesta como característica fundamental la aparición de un pico a baja temperatura al cual se encuentra asociado un hombro. Este hombro es debido principalmente a la evaporación del propanol mientras que el segundo es debido a la evaporación del agua presente en la muestra. Sin embargo, la muestra tratada a 200°C exhibe un único pico, implicando que todo el propanol se ha evaporado ya a esta temperatura. La posición del máximo del pico principal se incrementa 11°C, siendo de 140°C para la muestra tratada a 100°C y de 151°C para la muestra tratada a 200°C. Por tanto, este incremento es debido a la necesidad de aumentar la temperatura para provocar la evaporación.

En estos registros se aprecian también los picos correspondientes al agua de coordinación, centrados a 386°C para la muestra tratada a 100°C, y a 370°C para la tratada a 200°C. Sin embargo, se aprecia como la intensidad del pico disminuye, es decir, existe una menor proporción de agua coordinada al hidróxido en la muestra tratada a 200°C que en la tratada a 100°C.

Por lo que respecta al pico exotérmico situado a 457°C no se advierte ningún cambio apreciable lo que indica que la muestra no sufre ninguna transformación estructural a la temperatura de 200°C.

En la muestra tratada a 300°C, figura 179 C, siguen apareciendo los picos correspondientes a la evaporación y a la eliminación del agua de coordinación, si bien la posición de los picos se desplaza ligeramente hacia unas temperaturas superiores, aproximadamente 10°C. También se aprecia el pico correspondiente a la transformación zircona amorfa en tetragonal situado a 454°C.

Sin embargo, la muestra tratada a 400°C, figura 179 D, presenta un cambio muy acusado con respecto a todas anteriores, puesto que sólo se observa el pico correspondiente a la **evaporación del agua y propanol, ahora situado a 169°C.** La ausencia de los otros picos es debido a que ya a 400°C los enlaces de coordinación entre el agua y el hidróxido se han roto totalmente eliminándose la misma y a 400°C se ha transformado en zircona tetragonal.

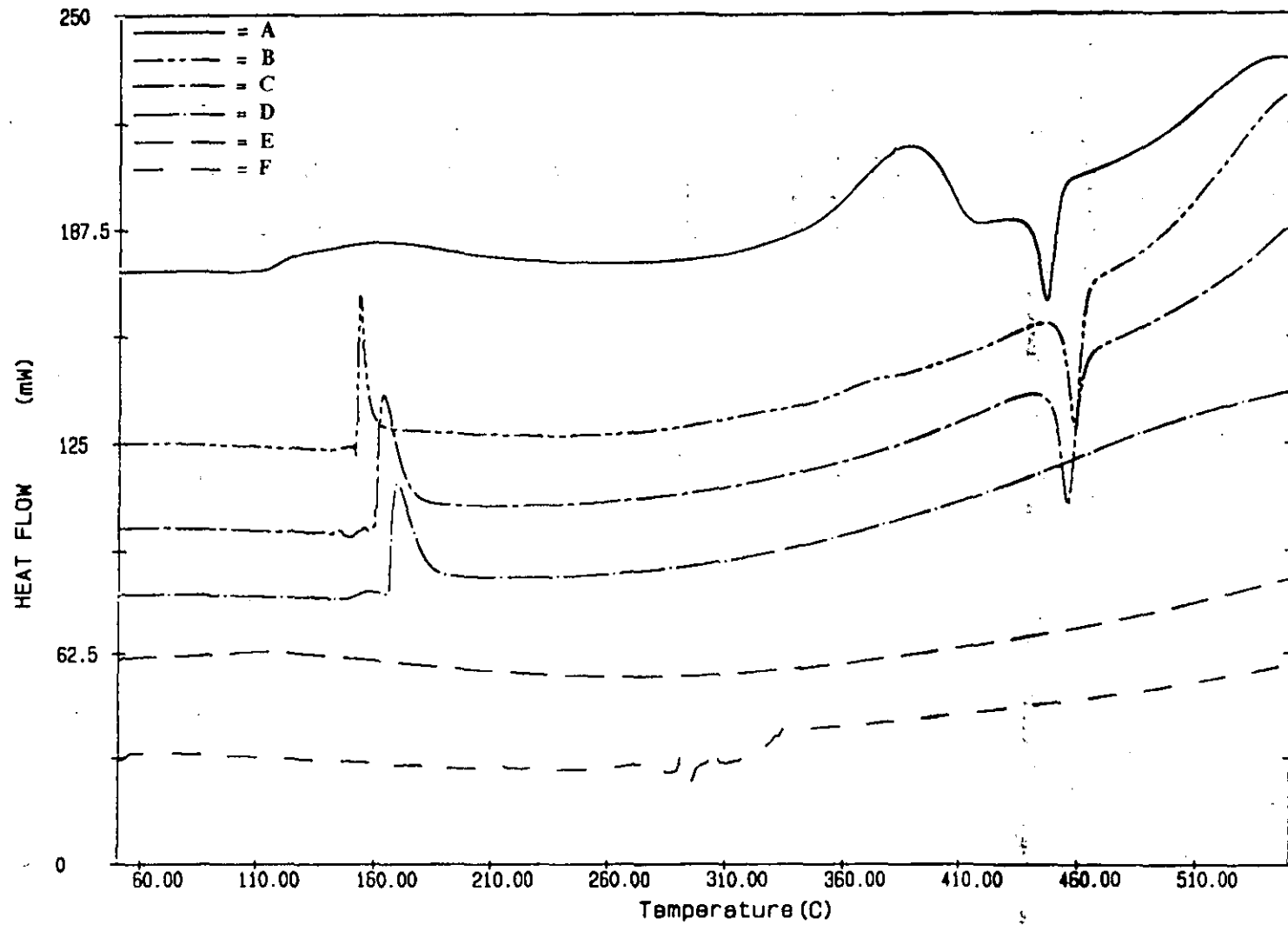


Figura 179.- Calorimetría Diferencial de Barrido para el precipitado de hidróxido de zirconio en la etapa de consolidación, donde: A) 100 °C, B) 200 °C, C) 300 °C, D) 400 °C, E) 500 °C y F) 1000 °C.

Así, mediante la difracción de Rayos X pudo comprobarse que la muestra tratada a 500°C era tetragonal, a partir de la técnica del DSC puede decirse que dicha transformación se lleva a cabo en una gran extensión a 400°C y totalmente a 500°C.

La figura 179 E y F presenta los registros DSC para las muestras tratadas a 500°C y a 1000°C, observándose como se asemejan totalmente a la línea base del instrumento. Por tanto, a partir de 500°C se ha eliminado totalmente cualquier cantidad de agua presente en la muestra.

En la figura 180 se muestra la evolución del área del pico situado entre 140°C y 170°C, correspondiente a la evaporación de agua y alcoholes, en función de la temperatura de tratamiento térmico, así como en la posición del máximo del pico.

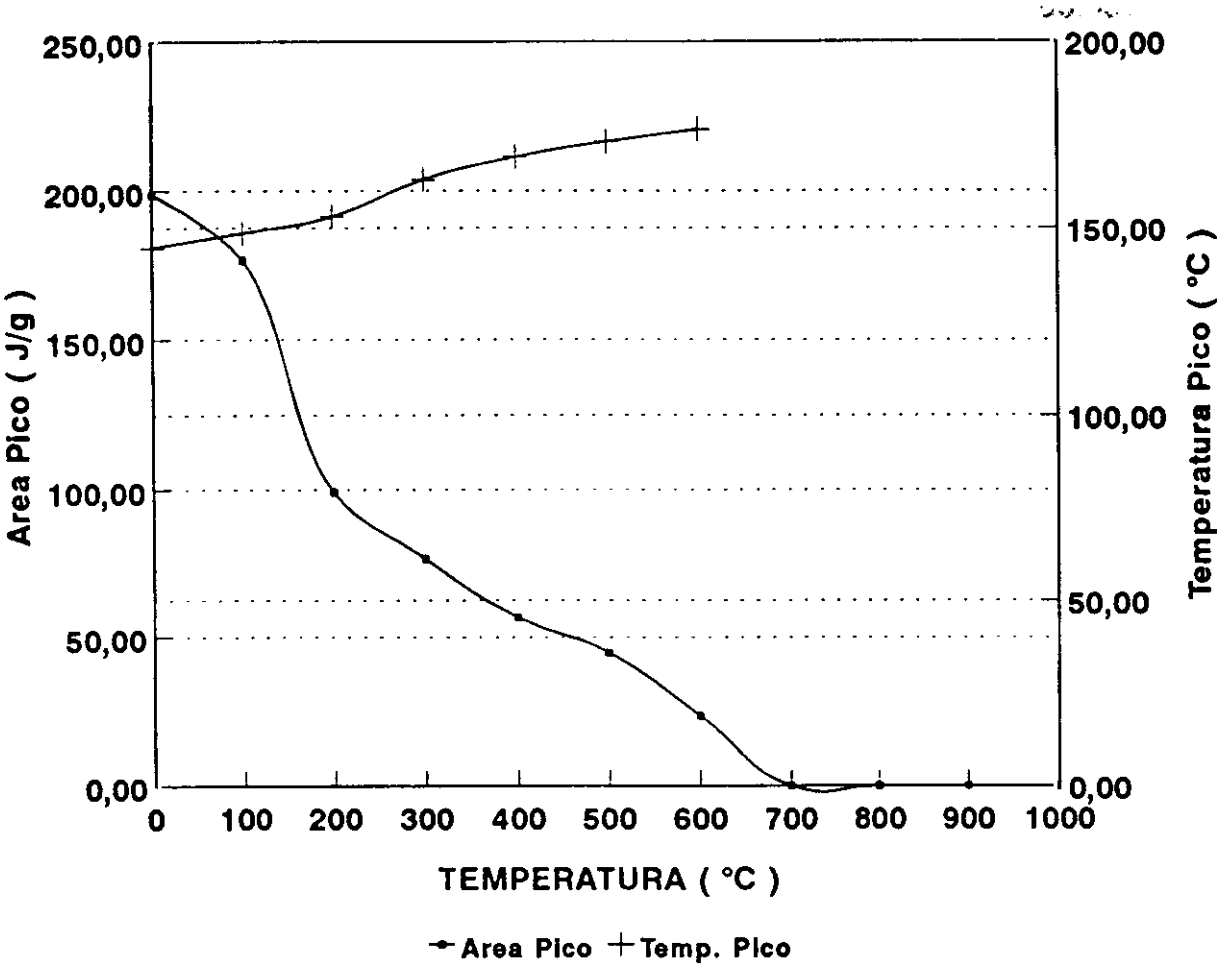


Figura 180.- Evolución del área y de la posición del pico correspondiente a la evaporación en el precipitado de hidróxido de zirconio durante la etapa de consolidación.

Puede observarse como el área desciende rápidamente para anularse a 400°C. Asociada a esta disminución se observa como la posición del mismo se desplaza hacia mayores temperaturas debido a una mayor dificultad de evaporación. Estos compuestos volátiles, agua y alcohol propílico, se encuentran encerrados en poros de pequeño tamaño por lo que se

necesita un gran aporte energético. Esto viene confirmado, como se vera posteriormente, por las características presentadas por la muestra tratada a 300°C respecto de la adsorción de nitrógeno a 77K. Esta muestra se comporta como microporosa y serán estos mismos microporos donde se encuentra tanto el agua como el alcohol que son difíciles de eliminar.

En la figura 181 se muestra la tendencia del pico situado sobre 385°C correspondiente al agua coordinada así como su temperatura en función del tratamiento térmico.

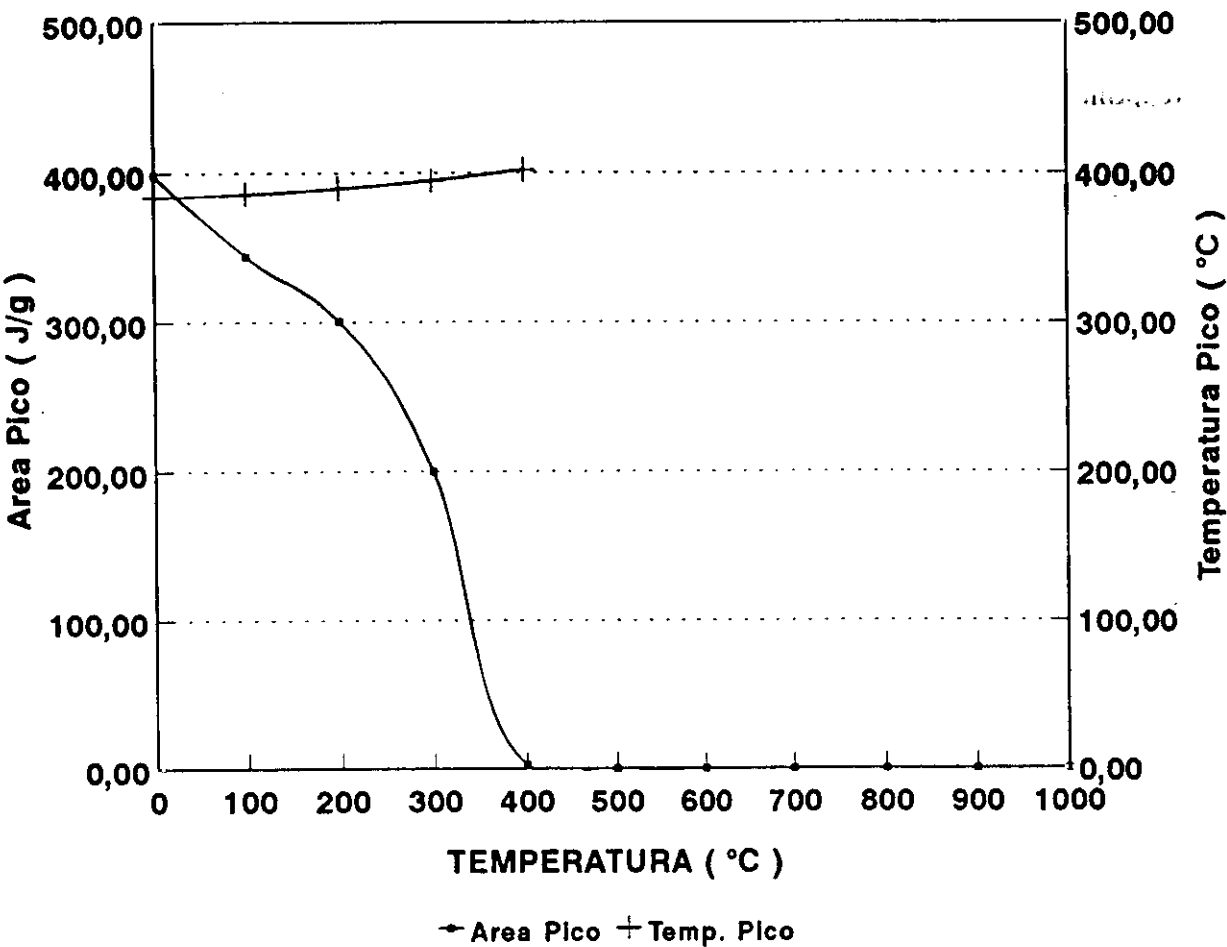


Figura 181.- Evolución del área y de la posición del pico correspondiente a la eliminación del agua de coordinación en el precipitado de hidróxido de zirconio durante la etapa de consolidación.

Puede observarse como el comportamiento es prácticamente similar al del pico de evaporación. Si bien inicialmente su descenso no es tan acusado. Ahora bien, puede decirse que dicha agua de coordinación se elimina totalmente sobre los 400°C. Sin embargo, la temperatura del pico no se modifica, se mantiene aproximadamente sobre los 380-390°C indicando que estos enlaces son muy específicos y no dependen de la estructura que tome la muestra sino más bien de la fortaleza de dicho enlace.

En la figura 182 se muestra la evolución del área del pico, así como la posición en temperatura, correspondiente a la transformación de zircona amorfa en tetragonal.

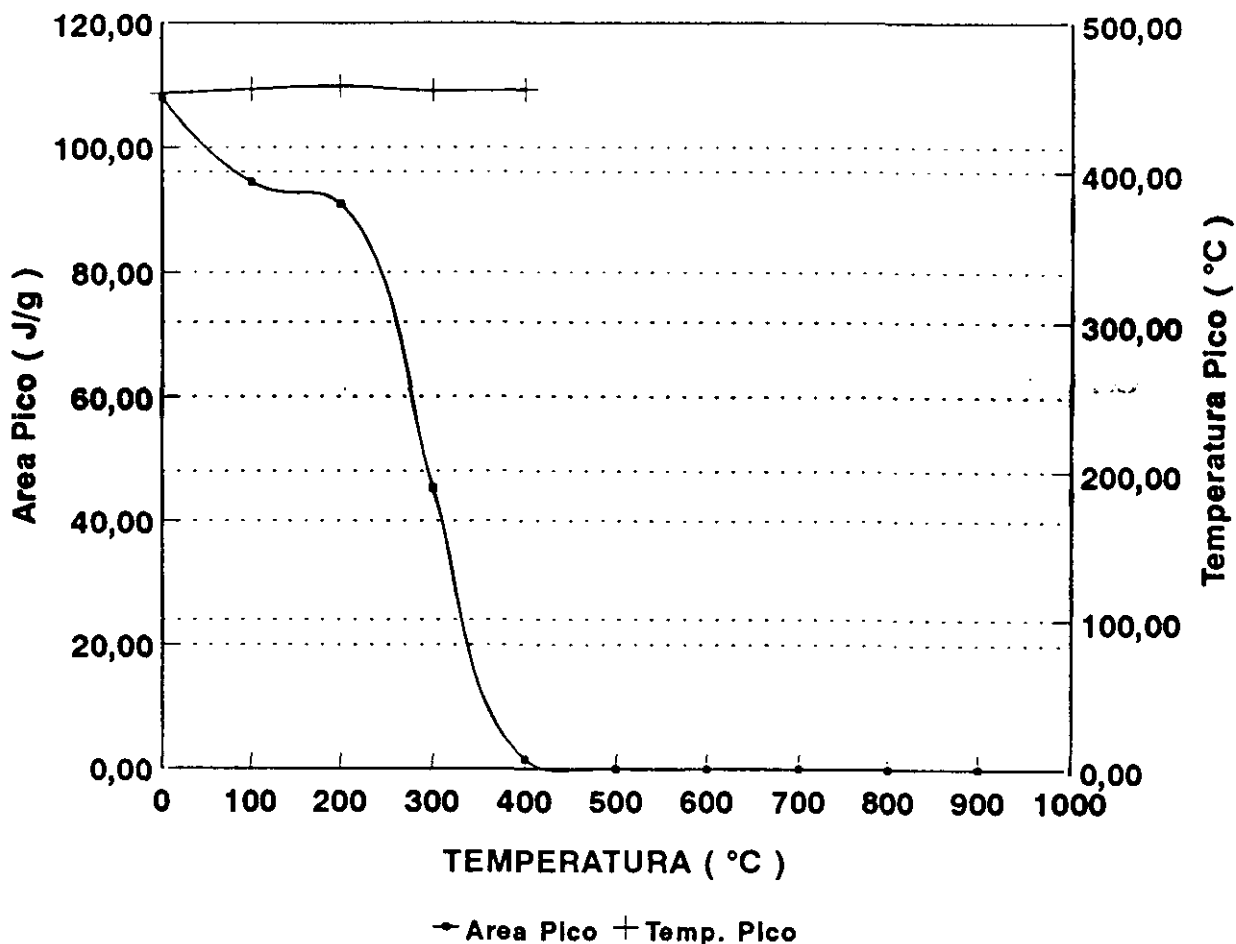


Figura 182.- Evolución del área y de la posición del pico correspondiente a la transformación amorfa-tetragonal en el precipitado de hidróxido de zirconio durante la etapa de consolidación.

Respecto de la temperatura a la que aparece dicho pico, se observa como permanece prácticamente estable, entre 452 y 457°C, en todo el proceso de tratamiento térmico, lo que confirma la asignación a un cambio estructural puesto que este siempre se produce a una temperatura determinada. Sin embargo, la variación del área de dicho pico con el aumento en la temperatura de tratamiento térmico provee una mayor información. Puede observarse como el área se mantiene constante hasta los 200°C de tratamiento, lo que indica que no existe transformación. Sin embargo, a la temperatura de 300°C el área del pico se ha disminuido en un 50%, y a 400°C prácticamente se ha eliminado. Esto implica que la transformación zircona amorfa en zircona tetragonal se produce a una temperatura inferior a los 452°C, aunque el máximo del pico esté a dicha temperatura. Por tanto, mientras que en difracción de Rayos X

no se observa dicha transformación puede decirse que la calorimetría es una técnica más sensible respecto de los cambios estructurales, indicando que prácticamente la mitad de la muestra a 300°C se ha transformado en tetragonal.

IV.4.3.2.- ESTUDIO MEDIANTE D.S.C. DE LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN DE GELES DE DIFERENTE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA.

En la figura 183 se presentan los registros DSC de las muestras correspondientes a las relaciones 84/16, 50/50 y 25/75 sometidas a un tratamiento térmico de 100°C.

Como puede observarse, el registro manifiesta dos zonas bien diferenciadas. En la primera de ellas aparece un pico muy nítido para las tres relaciones situado a 181, 201 y 182°C respectivamente, que se corresponde con la evaporación de los compuestos volátiles. En los tres casos, la forma que presenta dicho pico es debido a un cambio brusco en la conductividad de la cápsula de aluminio que contiene la muestra.

El gran intervalo de temperaturas entre las que se encuentra comprendido dicho pico, implica que la mayor parte de la evaporación se lleva a cabo de manera muy lenta, lo que es atribuido a la formación de una estructura tridimensional muy rígida en base a una red de sílice. De esta forma, los compuestos volátiles se encontrarán en zonas de la red donde la evaporación requiere un gran aporte energético, es decir, cuando dichos compuestos se encuentran en las zonas más interiores de la estructura reticular y por tanto menos accesible a la evaporación.

Las tres relaciones presentan un segundo pico centrado a 288, 308 y 377°C atribuido a la ruptura de los enlaces del agua coordinados al hidróxido de zircona, el cual se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que disminuye la relación sílice-zircona.

En la figura 184 se presentan los registros DSC para las tres relaciones molares tratadas térmicamente a 200°C.

La principal característica de estos tres registros es el desplazamiento que sufre el primer pico. Así, para la relación 84/16 se sitúa a 185°C, para la relación 50/50 a 233°C y para la relación 25/75 a 225°C. El segundo pico mantiene prácticamente su posición pero ya para las relaciones 84/16 y 50/50 no se aprecia nítidamente.

En la figura 185 se muestra el registro de DSC correspondiente al tratamiento térmico de 300°C.

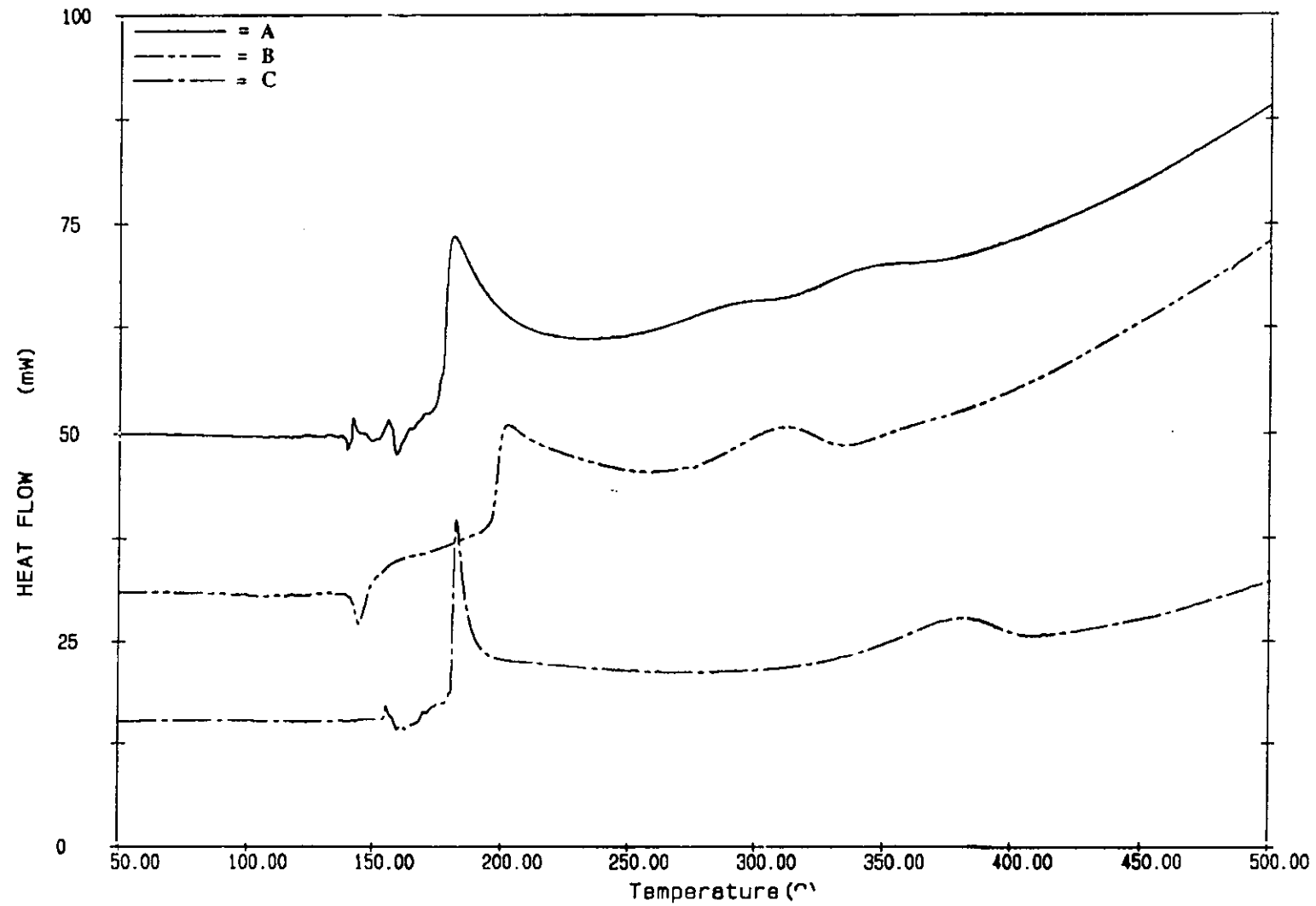


Figura 183.- Calorimetría Diferencial de Barrido para las tres relaciones molares sílice/zircona tratadas térmicamente a 100°C, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

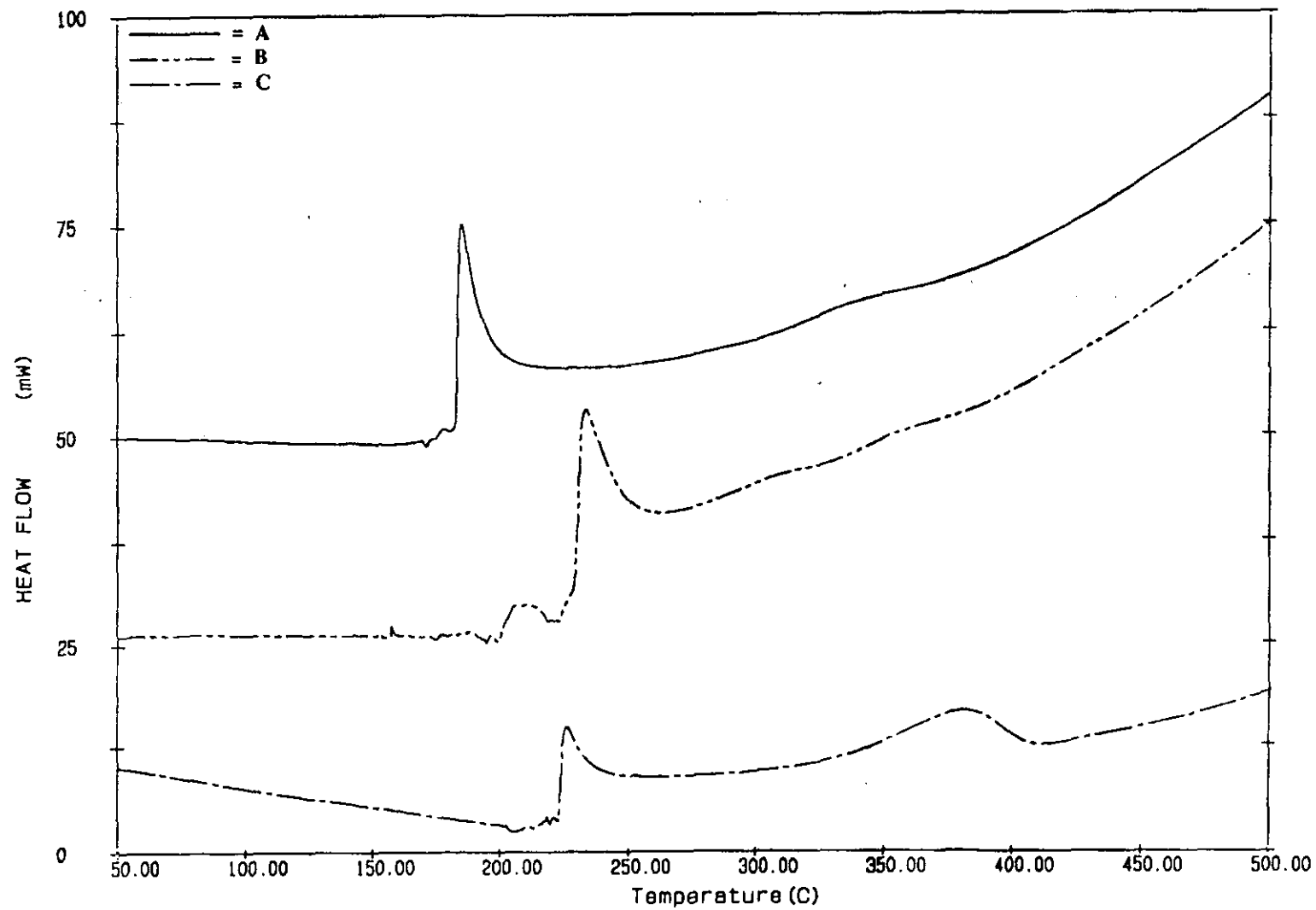


Figura 184.- Calorimetría Diferencial de Barrido para las tres relaciones molares sílice/zircona tratadas térmicamente a 200°C, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

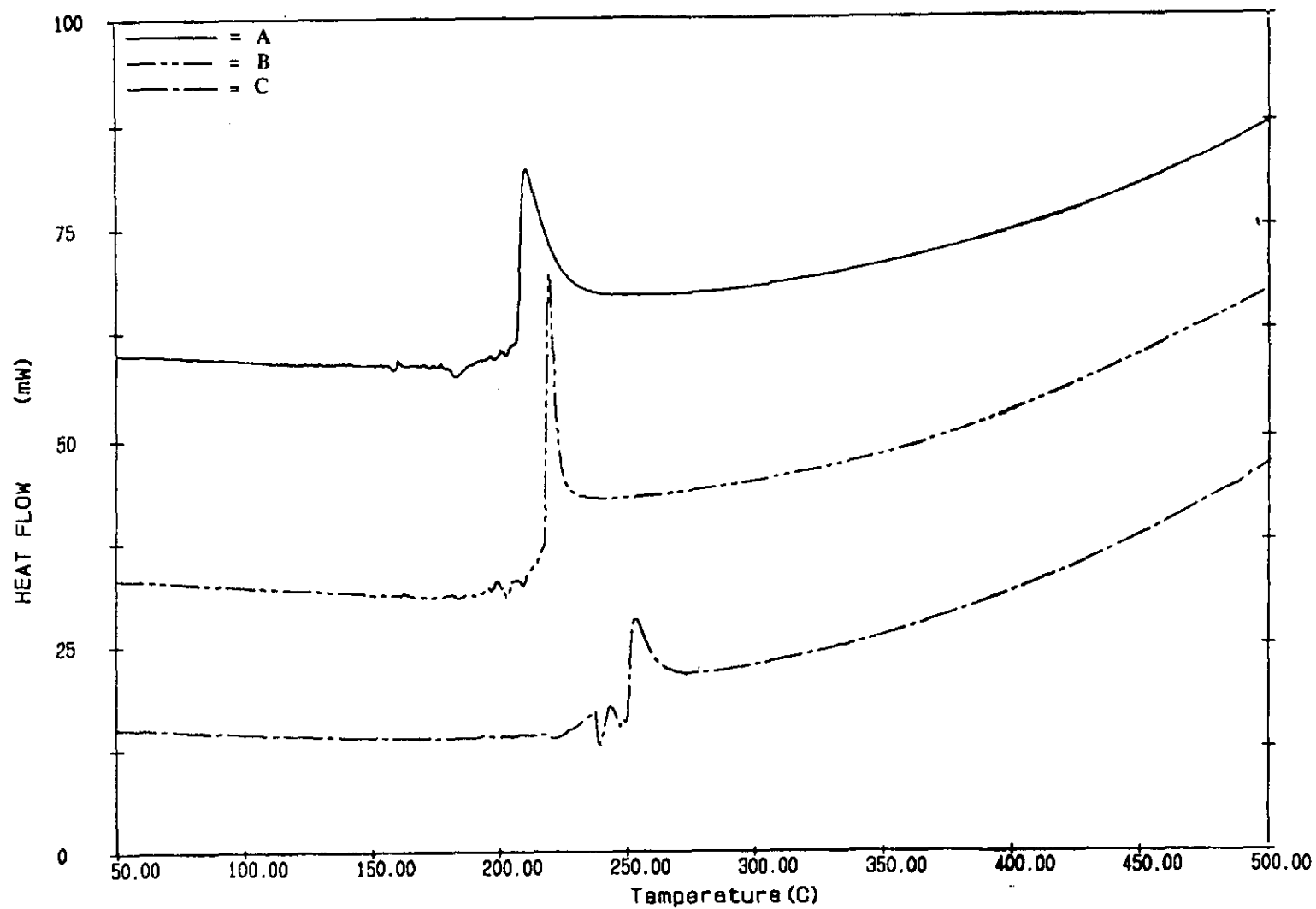


Figura 185.- Calorimetría Diferencial de Barrido para las tres relaciones molares sílice/zircona tratadas térmicamente a 300°C, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

La posición del pico se sigue desplazando hacia mayores temperaturas: 210°C, 219°C y 252°C para las relaciones 84/16, 50/50 y 25/75 respectivamente. Sin embargo, puede apreciarse como el segundo pico, de la temperatura superior ha desaparecido en las tres relaciones. Por tanto, se han roto todos los enlaces de coordinación existentes entre el agua y el hidróxido de zirconio.

Las muestras tratadas a 400 y 500°C presentan un registro DSC totalmente similar a las tratadas a 300°C.

En la figura 186 se muestran los registros DSC para los tratamientos térmicos de 600°C.

En dichos registros ya no se aprecia ningún pico y la forma que poseen es característico de la línea base del equipo. Por tanto, ya a 600°C la muestra ha perdido totalmente el agua y los alcoholes retenidos.

Para temperaturas superiores a 600°C los registros son totalmente idénticos y no se expondrán debido a la no aparición de ningún cambio.

En la figura 187 se muestra la evolución del área del pico correspondiente a la evaporación así como la posición del mismo.

Se observa claramente como el área se mantiene prácticamente constante hasta los 200°C de tratamiento térmico; al aumentar la temperatura se produce un descenso muy acusado, desapareciendo dicho pico entre 500 y 600°C. A la vez que disminuye el área aumenta la temperatura a la que aparece el pico puesto que ahora la evaporación se debe producir en las zonas más internas de la muestra.

El segundo pico es muy débil el estudio de su evolución es muy difícil puesto que, en muchos casos, se diferencia muy de la línea base, estando el cálculo del área afectado de un gran error.

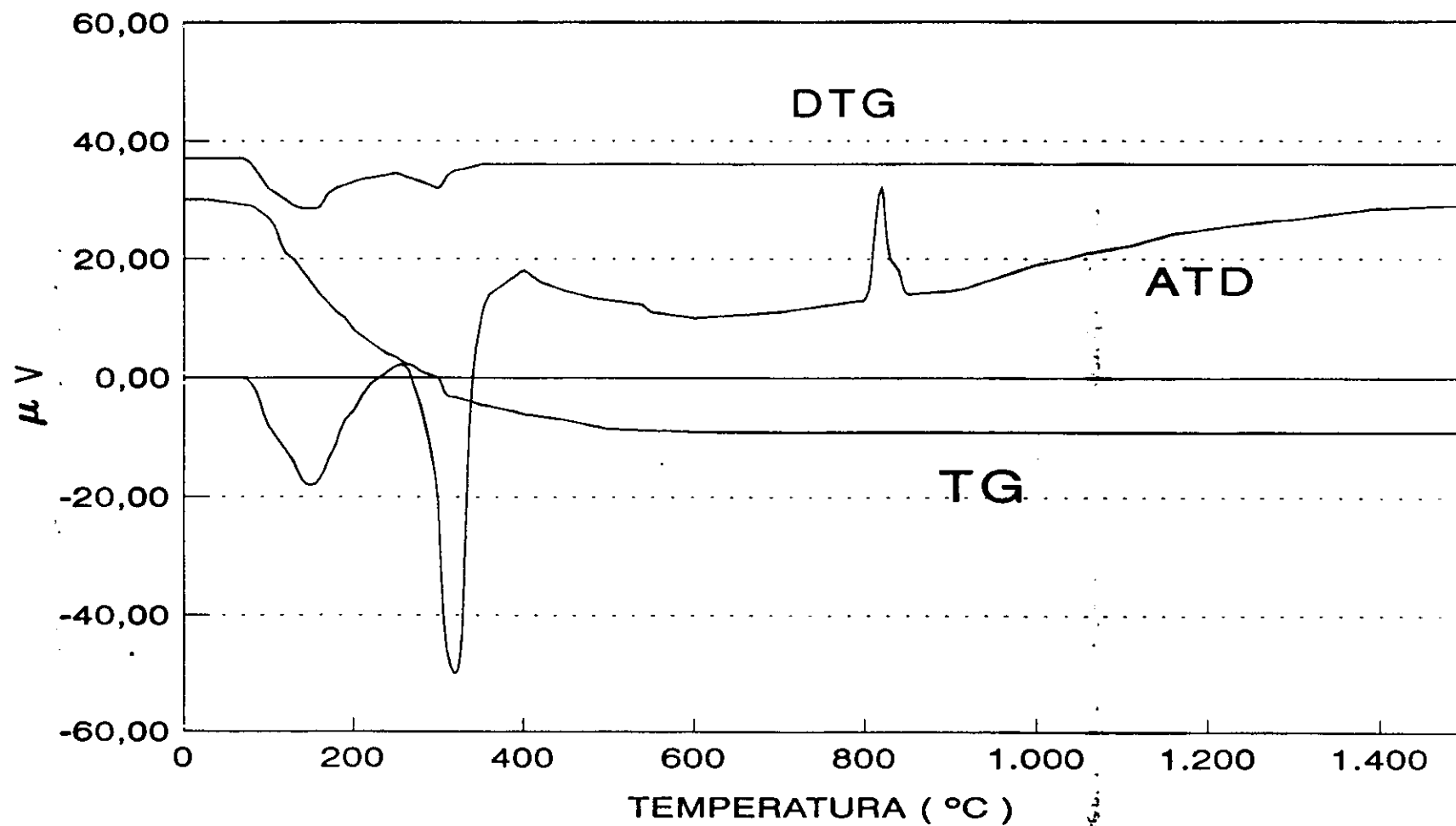


Figura 175.- Registro ATD/TG para el gel de relación molar sílice/zircona 25/75.

320°C, unos 60°C por encima de lo observado en la muestra 50/50. Este pico está asociado, igualmente, a la combustión de grupos orgánicos.

Este incremento de temperatura en la aparición de este segundo pico es debido a la estructura que presenta la muestra. Como consecuencia del mayor contenido en zircona inicialmente será en cierta medida microporosa como indican las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra de zircona tratada a 300°C. Por tanto como estos poros son de un tamaño muy pequeño y la evaporación de agua que se encuentra introducida en los mismos se producirá a una mayor temperatura y en un intervalo más corto. Este intervalo no supera los 70°C. Además la pérdida en peso es del 15,4%, menor que en las relaciones anteriores.

Como se comentó anteriormente, este pico está asociado a la combustión de alcoholes y radicales orgánicos. Esto puede observarse en el pico endotérmico situado a 400°C el cual finaliza alrededor de los 600°C. Este pico únicamente conlleva una pérdida en peso del 2% del total.

Al igual que sucedía en la relación 50/50, esta muestra presenta un pico muy nítido de carácter exotérmico, situado a 835°C, correspondiente a la transformación de zircona amorfa en tetragonal el cual se produce a una temperatura de unos 100°C por debajo de la relación inferior. Esto implica que dicha transformación está menos impedida como consecuencia del mayor contenido en zirconio. Esto es confirmado por los difractogramas de Rayos X en los cuales se aprecia ya la cristalización a partir de los 800°C. Como es ya conocido esta transformación no conlleva una pérdida en peso.

IV.4.2.- PERDIDA DE PESO EN LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN.

En la figura 176 se muestran las representaciones gráficas correspondientes a la pérdida en peso que sufren todas las muestras al someterlas a un tratamiento térmico comprendido entre 100°C y 1000°C. Como puede apreciarse, la tendencia que presentan todas ellas es muy similar de forma que la pérdida es rápida hasta la temperatura de 400°C. A partir de aquí y hasta el final del proceso, 1000°C, la tendencia prácticamente es lineal, es decir, no existe ninguna eliminación, si bien es cierto que todos estos compuestos, al estar formados por grupos Zr-OH y Si-OH, tienden a condensarse liberando moléculas de agua. Pero la cantidad liberada es tan pequeña que no puede ser determinada mediante la medida de la pérdida en peso.

Sin embargo, el comportamiento de estas representaciones es totalmente diferente al

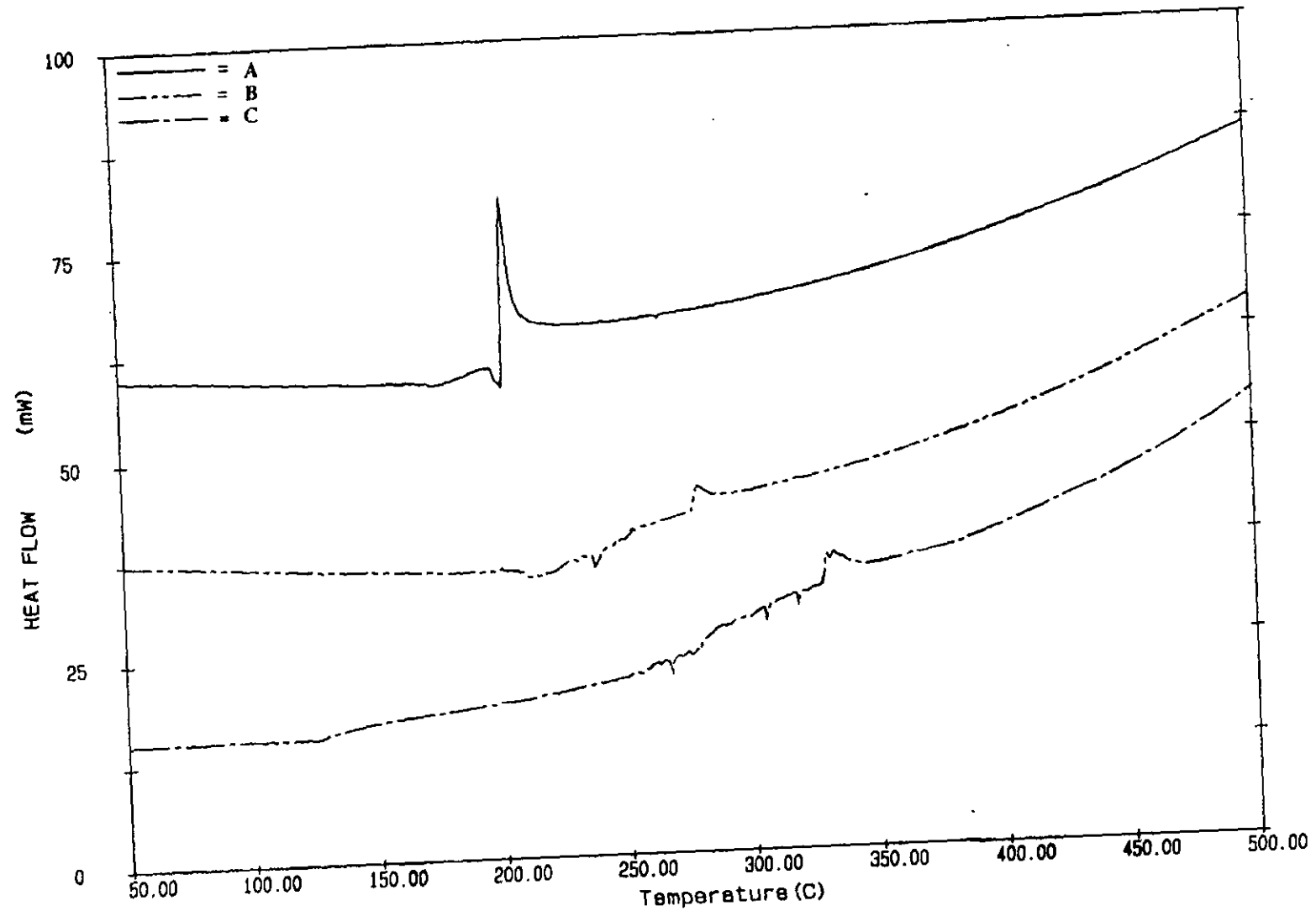


Figura 186.- Calorimetría Diferencial de Barrido para las tres relaciones molares sílice/zircona tratadas térmicamente a 600°C, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

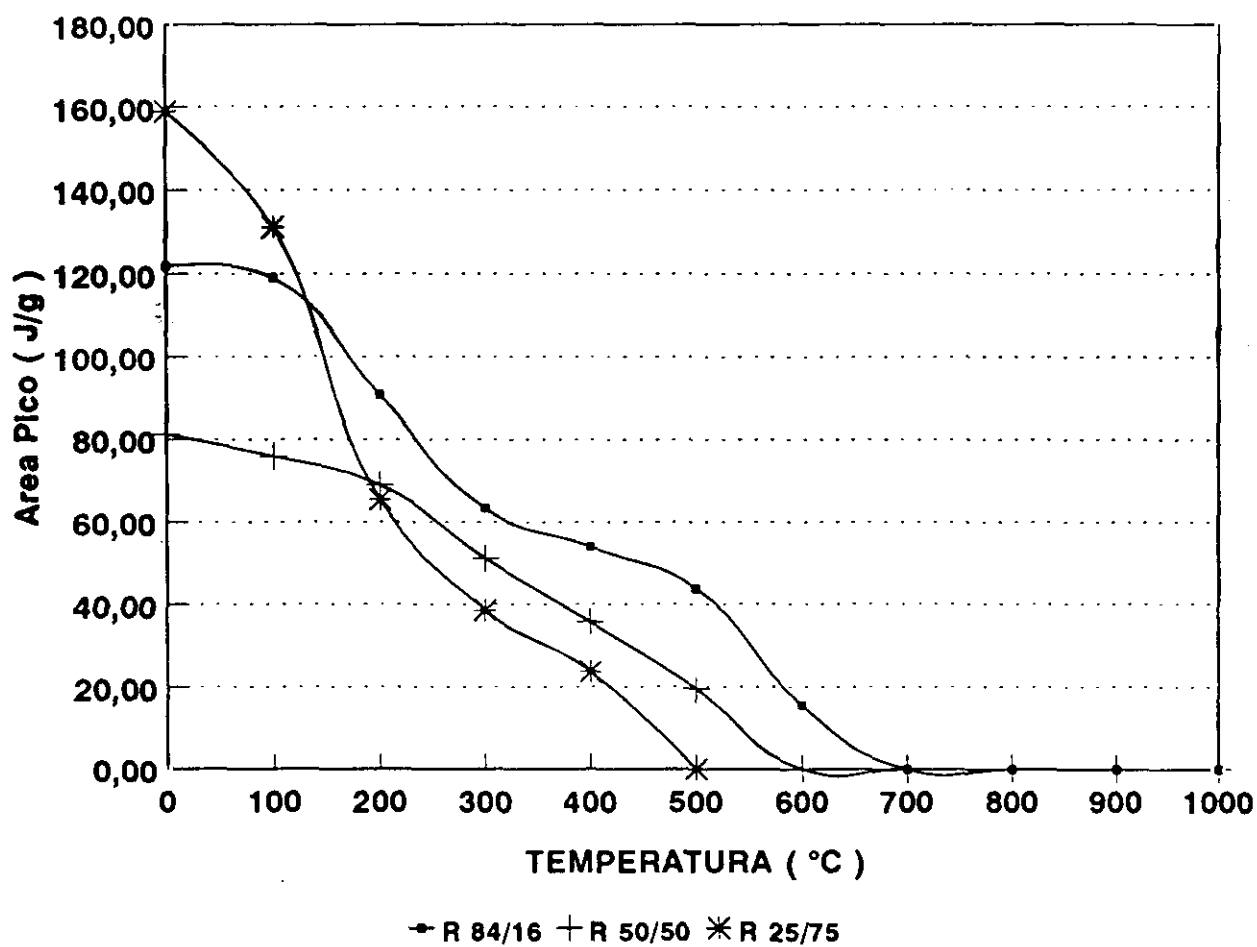


Figura 187.- Evolución del área y de la posición del pico correspondiente a la evaporación en geles de diferente relación sílice/zircona durante la etapa de consolidación.

IV.4.4.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN DE UN GEL DE SÍLICE.

Según indicaron Yoshino y col (54), la estructura de los productos obtenidos mediante la hidrólisis y policondensación del TEOS consiste en tetrámeros cíclicos siloxano, así como dímeros o trímeros lineales, por tanto, es de esperar que estos productos se encuentren en los geles.

En la figura 188 se muestran los espectros infrarrojos del gel de sílice tratado térmicamente entre 50 y 500°C.

El espectro infrarrojo correspondiente a la muestra original, figura 188 A, manifiesta una serie de bandas que son características de vidrios y geles de sílice en la zona comprendida entre los 1500 y 400 cm^{-1} . Sin embargo, en la zona comprendida entre los 4000 y 2500 cm^{-1} aparecen una serie de bandas típicas de todos los compuestos obtenidos vía hidrólisis y policondensación. En esta zona se observa una banda muy ancha característica de los modos de tensión de los grupos OH. Está formada, como ya se ha comentado en los anteriores capítulos, por diferentes contribuciones. Así, el modo de vibración de tensión del grupo hidroxilo aislado aparece a 3749 cm^{-1} , la banda situada a 3665 cm^{-1} se asigna al modo de tensión de enlace entre dos grupos silanoles unidos por puente de hidrógeno, la banda situada a 3450 cm^{-1} se asigna al modo de tensión O-H de agua adsorbida, la banda situada a 3250 cm^{-1} es debida a la tensión O-H de agua enlazada por puente de hidrógeno con ella misma y la situada a 3115 cm^{-1} es la correspondiente a agua condensada capilarmente en los poros de la muestra.

La modificación de estas bandas está influenciada por la temperatura a la cual se somete la muestra, de forma que muchas de ellas disminuirán su intensidad e incluso desaparecerán.

A 1630 cm^{-1} aparece la banda atribuida a la vibración de deformación de agua molecular característica de agua libre, no apareciendo, por ejemplo, en el espectro infrarrojo de los alcoholes.

En la zona comprendida entre las frecuencias de 1600-800 cm^{-1} aparecen una serie de bandas atribuidas a diferentes modos de vibración de la sílice. El hombro situado a 1180 cm^{-1} , así como la banda nítida situada a 1088 cm^{-1} , son el resultado de las vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si de la unidad estructural tetraédrica SiO_4 , componentes LO y TO (55).

La banda situada a 962 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión de grupos Si-OH no puente y se encuentra que su frecuencia e intensidad varían con la naturaleza de la sílice. **Cuanto menor sea la intensidad de esta banda menor será el número de grupos Si-OH no puentes**, y por lo tanto la estructura reticular de la sílice será una red tridimensional muy compacta y sin roturas. Además, esta banda está estrechamente relacionada con la superficie

específica de la muestra. Dicha banda se desplaza hacia mayores frecuencias cuando se eliminan grupos H_2O de la muestra (53).

La banda situada a 800 cm^{-1} es asignada por Wood y Rabinovich (53) al modo de vibración de flexión de grupos Si-O-Si mientras que Bertoluzza y col. (47) la asignan a la vibración de tensión simétrica del enlace Si-O-Si, y por otro lado Decottignies y col (10) la atribuyen a los modos vibracionales de las estructuras tetraédricas de anillos SiO_4 .

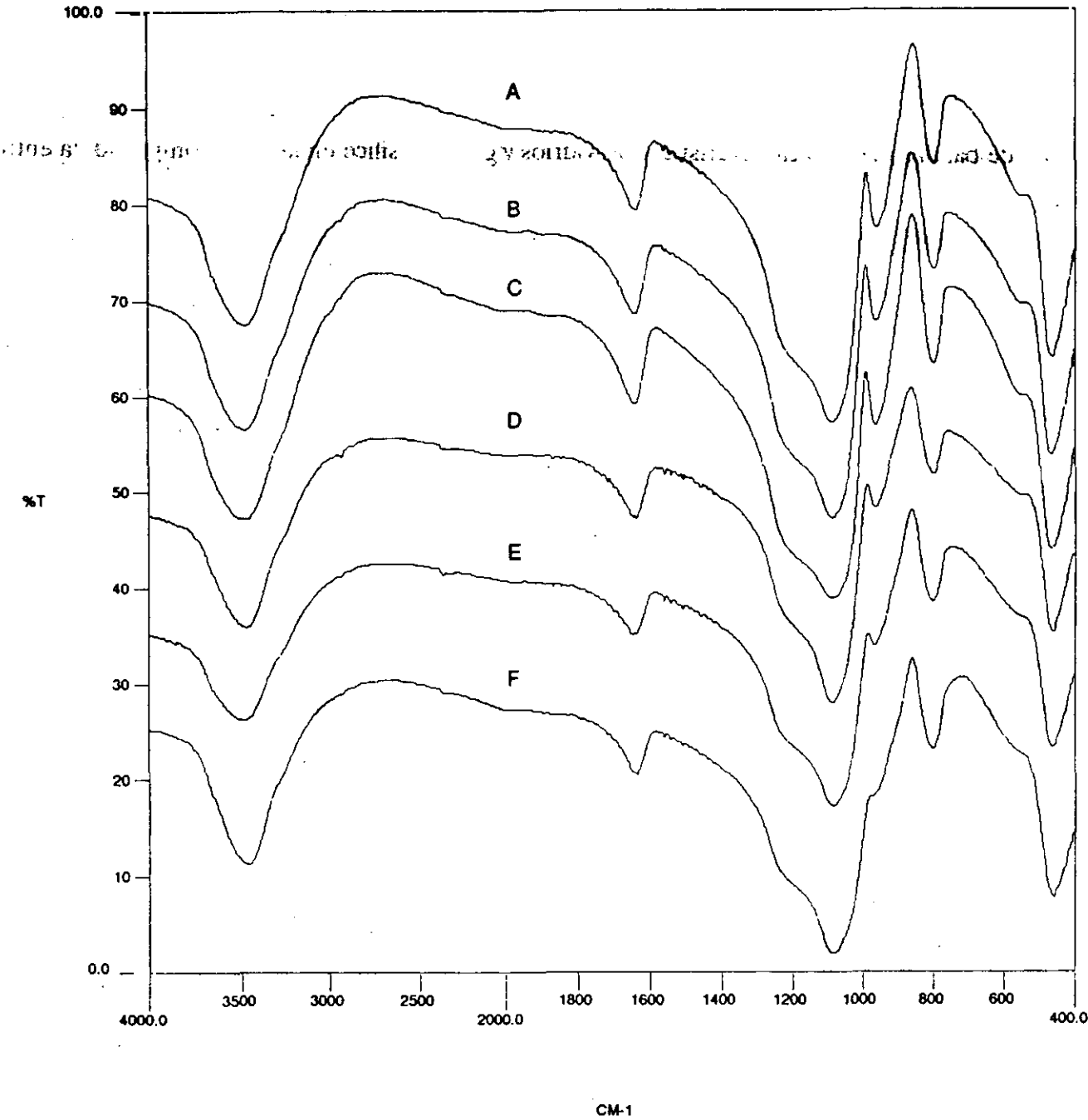


Figura 188.- Espectros infrarrojos del gel de sílice correspondientes al tratamiento térmico, donde: A) original, B) 100°C, C) 200°C, D) 300°C, E) 400°C y F) 500°C.

En la zona comprendida entre 800 y 400 cm^{-1} aparece una banda nítida situada a 461 cm^{-1} . Esta banda se asigna, según Wood y Rabinovich (53), a la vibración de flexión de grupos O-Si-O banda que es bastante sensible a la estructura de la sílice y que depende normalmente del ángulo de enlace y de la rigidez de la red. Bertoluzza y col. (47) la asignan a la vibración de flexión de enlace Si-O-Si de la red.

A una frecuencia un poco mayor, 550 cm^{-1} aproximadamente, existe un hombro atribuido a defectos estructurales, pero que Yoshino y col. (47) la atribuyen a anillos siloxano tetracoordinados.

El espectro infrarrojo de la muestra tratada a 100°C presenta la misma forma que el espectro infrarrojo de la muestra secada a 50°C con las mismas bandas en las mismas posiciones, así como con su forma característica. Por tanto, el tratamiento térmico realizado todavía no ha sido lo suficientemente fuerte como para producir cambios en la muestra. Es importante tener en cuenta que la banda situada entre 4000 y 2800 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos OH no se ha modificado ni en intensidad ni en su forma. Esto indica que el agua que se encuentra dentro de la estructura está situada dentro de los poros, no superficialmente, puesto que si este agua fuese superficial probablemente se hubiera evaporado una cierta cantidad y hubiera producido un leve decrecimiento de la intensidad. Esta zona está correlacionada con la banda situada a 1630 cm^{-1} y, como puede observarse, tampoco se modifica, lo que corrobora lo anteriormente mencionado. Como se comentó anteriormente, el KBr muestra esta misma banda ya que es muy higroscópico. Por tanto, esta banda será la suma de las contribuciones producidas por el KBr y la muestra.

Es también importante comentar que aunque se parte de un compuesto metalorgánico y se genera y utiliza etanol, no aparecen las bandas características de estos compuestos debido a la alta relación molar agua/TEOS (20:1), por lo tanto el TEOS se hidroliza en su totalidad y se evapora prácticamente todo el etanol.

La zona comprendida entre 1600-400 cm^{-1} no modifica tampoco ni la forma ni la posición de las bandas.

Cuando el tratamiento térmico aumenta entre 200 y 500°C, se observa como la zona comprendida entre 4000 y 3000 cm^{-1} va disminuyendo en intensidad produciéndose un cambio bastante acusado entre 200 y 300°C. A su vez, también disminuye la banda situada a 1630 cm^{-1} .

Según Condrate (184), a 300°C se elimina el agua adsorbida. Entre 300 y 500°C la intensidad de la banda sigue disminuyendo.

También, se observa un decrecimiento de la banda situada a 964 cm^{-1} , descenso que se acentúa cada vez más hasta que a 500°C esta banda aparece como un hombro desplazándose

hasta los 970 cm^{-1} . Esta banda, asignada a los grupos Si-OH, informa sobre la estructura del gel, es decir, a medida que la banda disminuye se produce la pérdida de OH por condensación de dos grupos Si-OH de forma que la estructura reticular se va cerrando. Esta banda incrementa su frecuencia por la eliminación de agua adsorbida sobre estos grupos, aumento que es debido a la disminución de la masa reducida (53).

Las bandas situadas entre 800 y 446 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones Si-O-Si y O-Si-O, prácticamente mantienen su intensidad y forma. Sin embargo, el hombro situado a 559 cm^{-1} pierde cada vez mayor nitidez.

En la figura 189 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a las muestras tratadas entre 600 y 1000°C .

La zona comprendida entre 4000 y 2000 cm^{-1} sigue disminuyendo hasta aproximadamente los 800°C y a partir de aquí mantiene su forma asemejándose totalmente en intensidad a la del espectro infrarrojo del diluyente, es decir, el KBr. Por tanto, puede decirse que a 800°C se han eliminado, prácticamente en su totalidad, los grupos hidroxilo. La banda de 1630 cm^{-1} conserva su intensidad en todos los espectros por lo que es atribuida al agua del KBr.

Como se comentó en los espectros infrarrojos correspondientes a las temperaturas de tratamiento comprendidas entre 100 y 500°C , la banda situada a 964 cm^{-1} sigue perdiendo intensidad y desplazándose hacia mayores frecuencias. La tendencia de esta banda sigue el mismo sentido cuando el tratamiento térmico es entre 600 y 1000°C , de forma que, a 700°C se aprecia como un hombro muy débil y a partir de esta temperatura prácticamente no se observa. Esto no implica que haya desaparecido sino que su desplazamiento ha sido tan elevado que ahora se encuentra dentro de la envolvente correspondiente a la banda de 1080 cm^{-1} .

Por otra parte, sigue manteniéndose el hombro correspondiente al modo de tensión LO y la banda atribuida al modo TO, situados a 1180 y 1080 cm^{-1} respectivamente, si bien es cierto que a la temperatura de 1000°C , el desplazamiento que han sufrido hacia mayores frecuencias ha sido de unos 20 cm^{-1} respecto a todos los demás tratamientos. Lo mismo sucede con la banda situada a 461 cm^{-1} desplazándose hasta los 471 cm^{-1} .

Por lo que respecta a la banda situada a 800 cm^{-1} , se aprecia como disminuye ligeramente en intensidad apareciendo, a 1000°C , un pequeño hombro situado a 720 cm^{-1} . Este pequeño hombro así como, la banda situada a 800 cm^{-1} son característicos de la estructura de sílice tipo cristobalita y, por tanto, puede decirse que el tratamiento térmico realizado sobre el gel de sílice conduce a una estructura de este tipo.

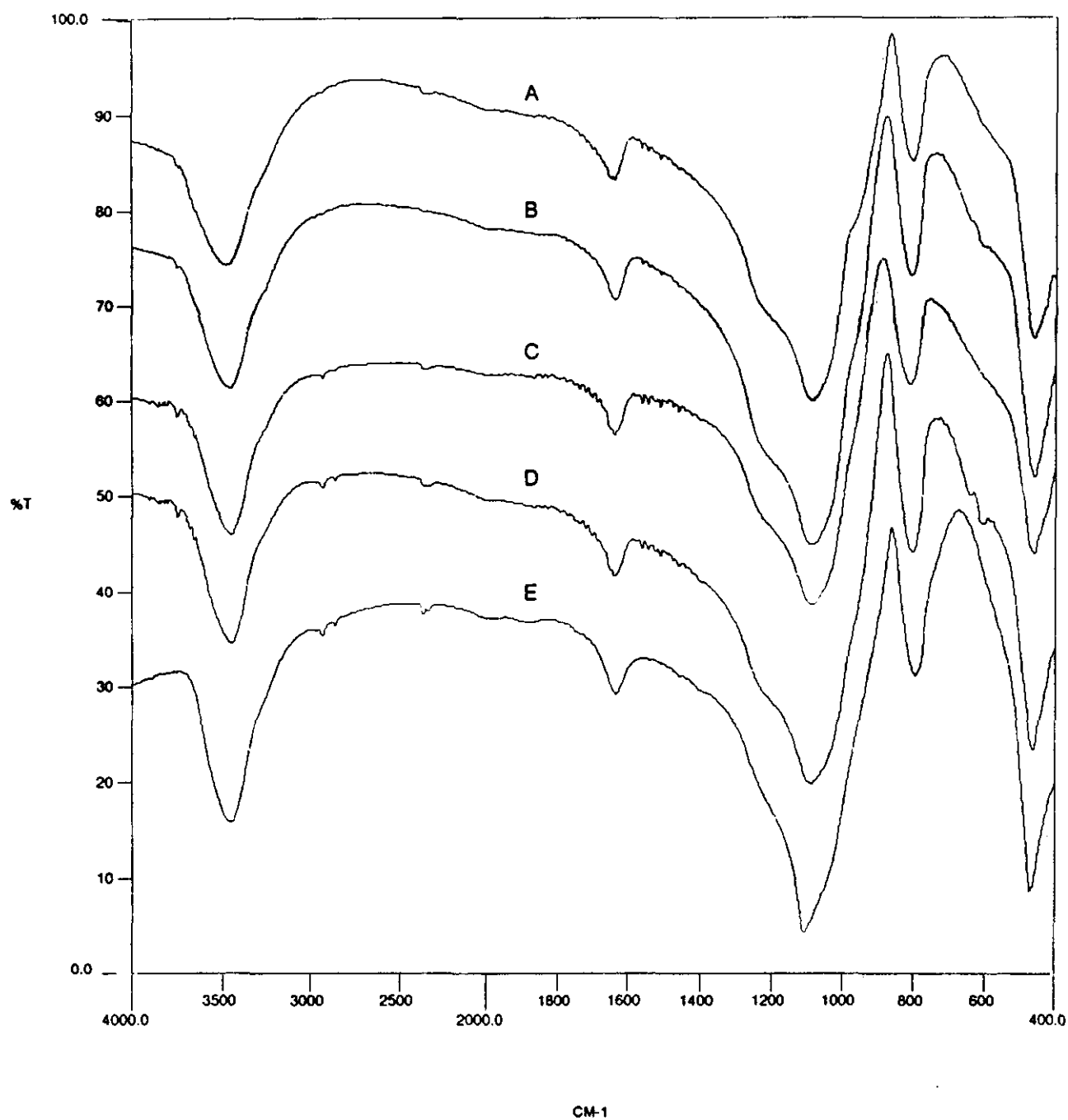


Figura 189.- Espectros infrarrojos del gel de sílice correspondientes al tratamiento térmico, donde: A) 600°C, B) 700°C, C) 800°C, D) 900°C y E) 1000°C.

IV.4.5.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN DEL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

En la figura 190 se muestran los espectros infrarrojos de la muestra obtenida mediante la hidrólisis del TPOZ una vez secado a 50°C y hasta la temperatura de tratamiento de 500°C.

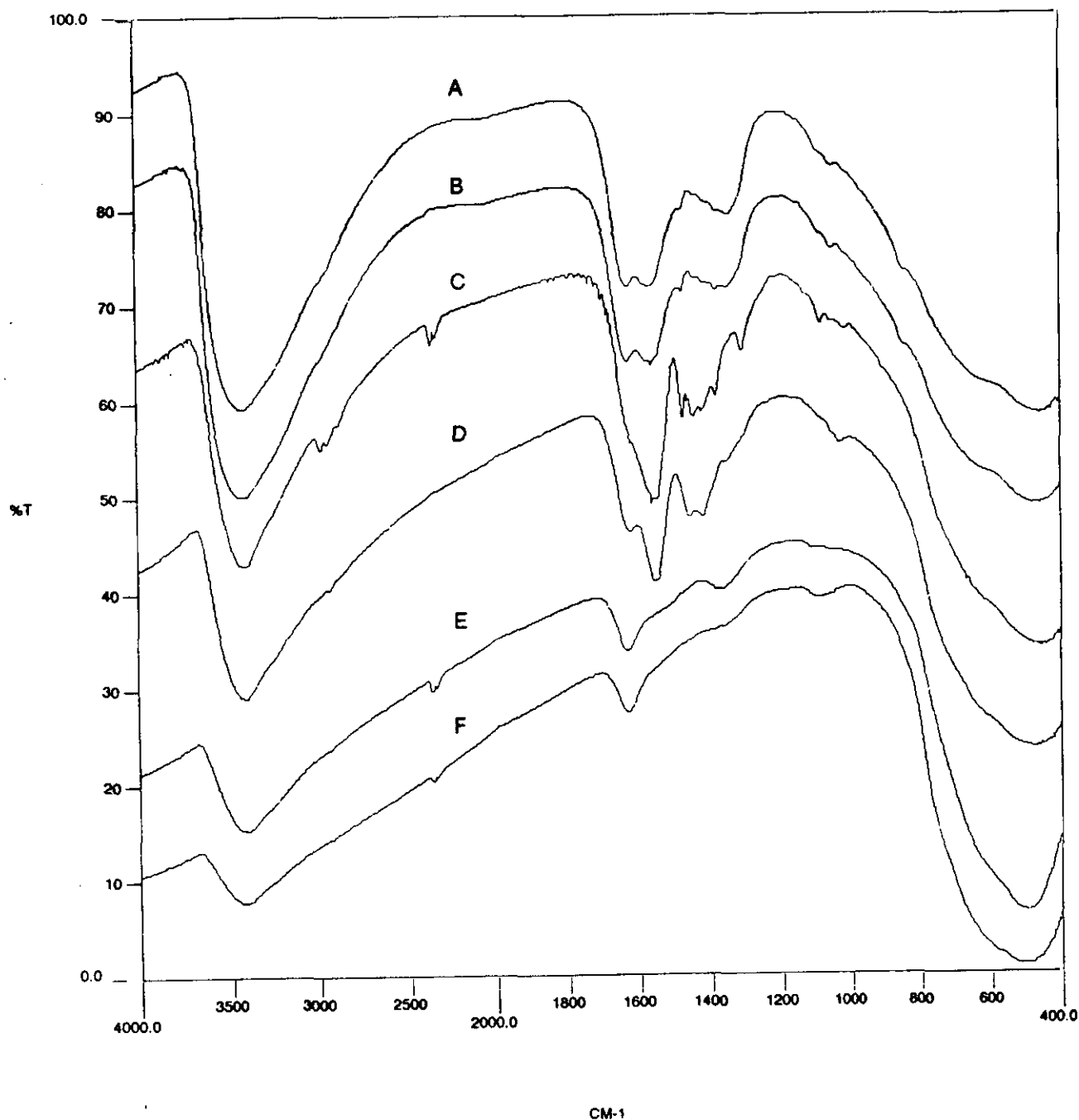


Figura 190.- Espectros infrarrojos del precipitado de hidróxido de zirconio correspondientes al tratamiento térmico, donde: A) original, B) 100°C, C) 200°C, D) 300°C, E) 400°C y F) 500°C.

En este espectro se observan tres zonas bien diferenciadas. La primera de ellas, comprendida en el intervalo de frecuencias de $4000-1900\text{ cm}^{-1}$, está formada por una banda muy ancha e intensa centrada a 3431 cm^{-1} . Es importante recordar que todos los espectros infrarrojos obtenidos en fase sólida poseen aproximadamente 1 mg de muestra diluida en 300 mg de KBr. En esta zona, como ya es sabido, vibran los modos de tensión de los grupos OH, así como el agua molecular. Por tanto, la intensidad de esta banda está estrechamente relacionada con el contenido en agua del hidróxido de zirconio obtenido debido a que este compuesto incluye agua de hidratación. Según Debsikdar (147), la hidrólisis del propóxido de zirconio genera un precipitado blanco de composición $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. También, la intensidad y anchura de la banda viene determinada por la cantidad de enlaces de hidrógeno existentes entre agua molecular y grupos OH.

La segunda zona está comprendida entre 1900 y 1200 cm^{-1} . En el espectro se observa como está formada por diversas absorciones. Las tres fundamentales son las que se encuentran a 1626 , 1562 y 1343 cm^{-1} . La primera de ellas, muy intensa, es la correspondiente a la vibración de flexión del agua molecular presente tanto en la muestra como en el KBr, si bien es cierto que en el KBr dicha banda no es muy intensa en comparación con la existente. Las otras dos bandas son debidas a impurificaciones formadas por la adsorción de CO_2 atmosférico sobre la superficie de la muestra (81,185). Según las investigaciones llevadas a cabo por Fernandez y col. (186) la banda situada a 1562 cm^{-1} es debida a la formación de bicarbonato de zirconio.

La tercera zona es la comprendida entre los 1200 y 400 cm^{-1} . Esta es la zona más importante puesto que es donde se producen las tensiones Zr-O. En el espectro infrarrojo se observa una banda muy ancha que ocupa la totalidad del intervalo y se encuentra centrada a 476 cm^{-1} , apareciendo un hombro nítido situado a 600 cm^{-1} . El difractograma de Rayos X, como se mostrará más adelante, no presenta ningún pico nítido sino más bien bandas muy anchas, es decir, el compuesto obtenido es totalmente amorfo. Este difractograma de rayos x es el correspondiente a la forma amorfa del ZrO_2 . Por tanto, la banda situada a 808 cm^{-1} es debida a la tensión Zr-O y a 476 cm^{-1} para la tensión Zr-O-Zr (157).

A la temperatura de tratamiento de 100°C , el espectro infrarrojo es prácticamente idéntico al de la muestra inicial no observándose ningún cambio especial. Este cambio si se aprecia nítidamente a 200°C . Para esta temperatura el espectro infrarrojo muestra en la zona de $4000-1800\text{ cm}^{-1}$, una gran pérdida de intensidad. Esto indica la eliminación parcial del agua existente entre las partículas así como la unida por puente de hidrógeno a grupos $\text{Zr}(\text{OH})$. Además se observan tres bandas de pequeña intensidad situadas a 2973 , 2937 y 2880 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones asimétricas de los grupos C-H. Esto indica que además de

la existencia de agua en las partículas, existen también alcoholes retenidos por las mismas.

La existencia de alcohol propílico entre las partículas viene confirmado por las bandas situadas entre aproximadamente 1500 y 1200 cm^{-1} , zona en la cual vibran las flexiones de estos mismos grupos.

Otro cambio bastante apreciable es la disminución de la banda situada a 1626 cm^{-1} , indicando la evaporación, a 200°C, de una gran parte del agua libre. Sin embargo, las bandas correspondientes al bicarbonato de zirconio generado mantienen prácticamente su intensidad, disminuyendo apreciablemente a 300°C y prácticamente desapareciendo a 400°C.

A medida que se aumenta la temperatura de tratamiento hasta llegar a los 500°C, las bandas correspondientes a los grupos OH así como H_2O pierden bastante intensidad pero siguen contribuyendo al espectro de una forma apreciable, indicando que la muestra presenta un alto contenido en poros donde se encuentra este agua, siendo necesario un aumento considerable de la temperatura para provocar su evaporación.

Por lo que respecta a la zona comprendida entre los 1200 y 400 cm^{-1} no se observa ningún cambio significativo que informe sobre alguna transformación en la estructura del material. Lo único evaluable es la pérdida del hombro situado a 600°C así como una suavización de las bandas.

En la figura 191, se muestran los espectros infrarrojos de la muestra original tratada entre 600 y 1000°C.

El aumento de temperatura de 600 a 700°C conlleva, en la zona comprendida entre 4000 y 1200 cm^{-1} , la obtención del espectro infrarrojo mostrado por el KBr, es decir a 700°C todos los grupos hidroxilo así como todo el agua que se encontraba ocluida en los poros de la muestra se han eliminado completamente, quedando únicamente las bandas de absorción correspondientes al KBr.

En la zona comprendida entre los 1200-400 cm^{-1} comienzan a aparecer cambios apreciables. Uno de estos cambios es la manifestación de una banda situada a 1086 cm^{-1} que adquiere su mayor intensidad a 1000°C. Y, probablemente, el cambio más espectacular es el que ocurre en la ancha banda que antes se encontraba centrada en 476 cm^{-1} . El espectro infrarrojo de la muestra tratada a 600°C presenta la aparición de un hombro situado a 585 cm^{-1} así como un desplazamiento del centro de la banda hasta los 501 cm^{-1} .

El espectro infrarrojo de la muestra tratada a 700°C presenta la aparición de un nuevo hombro situado a 490 cm^{-1} así como el comienzo de la formación de una banda donde existía el hombro situado a 579 cm^{-1} .

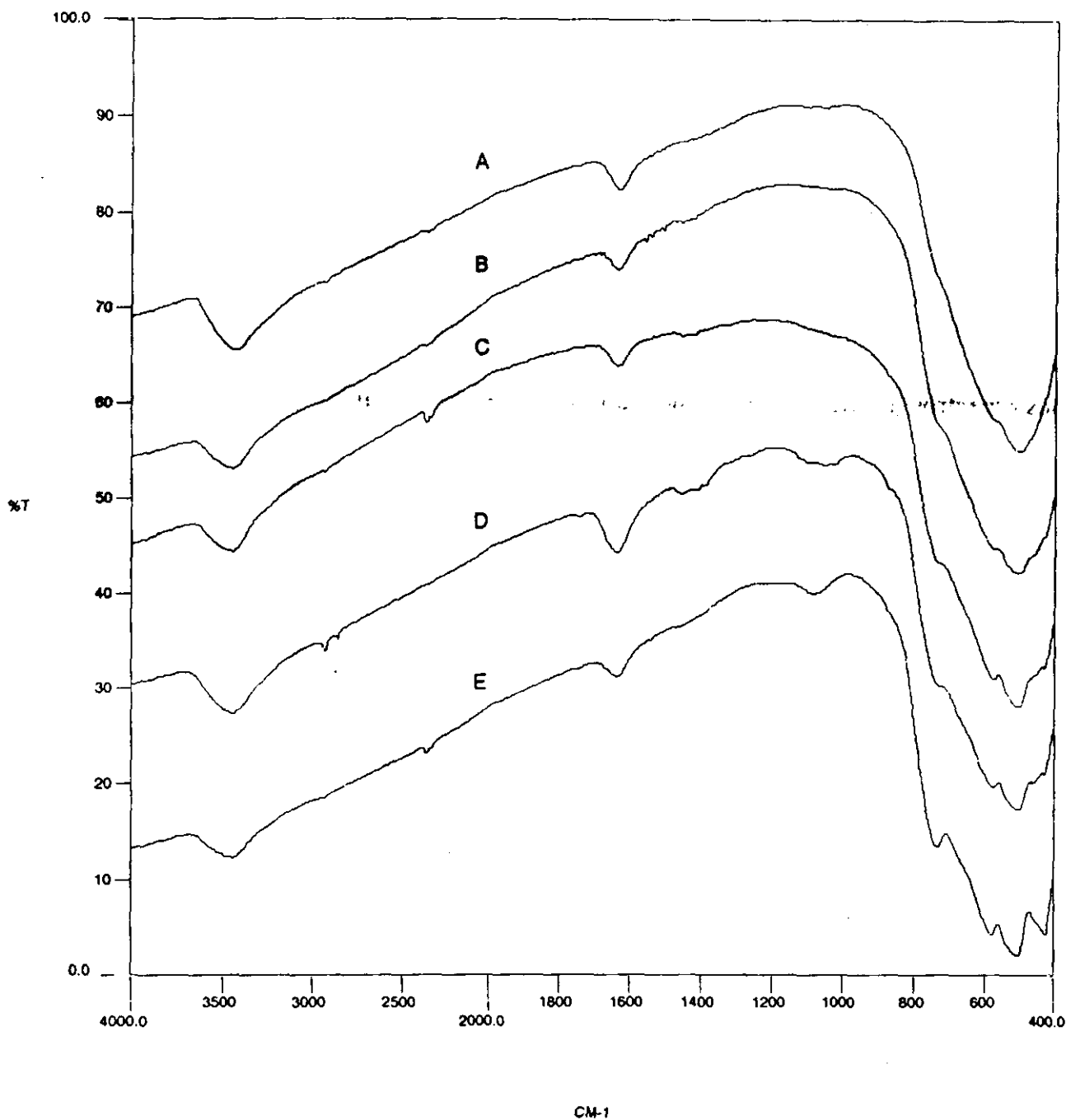


Figura 191.- Espectros infrarrojos del precipitado de hidróxido de zirconio correspondientes al tratamiento térmico, donde: A) 600°C, B) 700°C, C) 800°C, D) 900°C y E) 1000°C.

A 800°C, se observa como se va acentuando el hombro de 790 cm^{-1} , se forma la banda de 579 cm^{-1} y comienza a aparecer un nuevo hombro a 436 cm^{-1} .

A 900°C la evolución mostrada por la muestra se hace mayor y ya a 1000°C la zona comprendida entre 1200 y 400 cm^{-1} está formada por cuatro bandas muy claras situadas a 736, 579, 504 y 422 cm^{-1} .

Mediante los difractogramas de Rayos X se observa como a 900°C, la muestra es tetragonal y a 1000°C la muestra sufre un cambio de fase para transformarse en monoclinica. Por tanto, existen claras diferencias entre los espectros infrarrojos de los diferentes polimorfos de la zircona. De esta forma, puede decirse que la fase amorfa está caracterizada por una ancha banda centrada a 476 cm^{-1} mientras que la zircona tetragonal está caracterizada por la presencia de tres bandas, situadas a 579, 505 y 436 cm^{-1} . El espectro infrarrojo de la fase monoclinica se distingue por un aumento en la nitidez de las bandas y también por un aumento en el número de ellas puesto que se observa a 1000°C, la existencia de una nueva banda situada a 422 cm^{-1} mientras que la banda situada a 436 cm^{-1} se convierte en un hombro. Ahora bien, la banda que distingue la fase monoclinica de la tetragonal es la situada a 736 cm^{-1} (81). Bien es cierto que los espectros infrarrojos de la muestra tratada a 900°C y a 1000°C son bastante parecidos en forma pero no en nitidez. Esto es debido a que, como se comentó en el apartado de Rayos X, la muestra de 900°C es en su mayor parte tetragonal mientras que en la muestra tratada a 1000°C se invierten las proporciones, siendo ahora la fase monoclinica la predominante.

IV.4.6.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN DE GELES DE DIFERENTE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA.

El espectro infrarrojo de las muestras de relaciones molares 84/16, 50/50 y 25/75 ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$) dependen estrechamente del contenido de cada uno de los componentes. Así, el espectro infrarrojo de la relación molar 84/16 se asemeja bastante al espectro infrarrojo del gel de sílice, y el de relación 25/75 se asemeja en cierta medida al de zircona, si bien es cierto que la formación de enlaces Si-O-Zr producen un cambio en la zona de 1100 cm^{-1} con respecto al de la sílice, como se comentará a continuación. Hay que tener en cuenta que el espectro del 100% de zircona no posee bandas situadas en esta zona.

En la figura 192 se muestra el espectro infrarrojo de la muestra original para las diferentes composiciones.

En la zona comprendida entre 4000 y 2500 cm^{-1} se observa un gran cambio a medida que aumenta el contenido de ZrO_2 . La banda centrada a 3436 cm^{-1} aumenta su intensidad al igual que su anchura media, como consecuencia de la formación de especies $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Así mismo, se observa en las muestras 84/16 y 50/50, la presencia de un pico nítido situado a 2982 cm^{-1} y un **pequeño hombro situado a 2940 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica C-H** de los alcoholes utilizados en la preparación. También pueden ser debidos a la presencia de cadenas de TEOS sin hidrolizar totalmente.

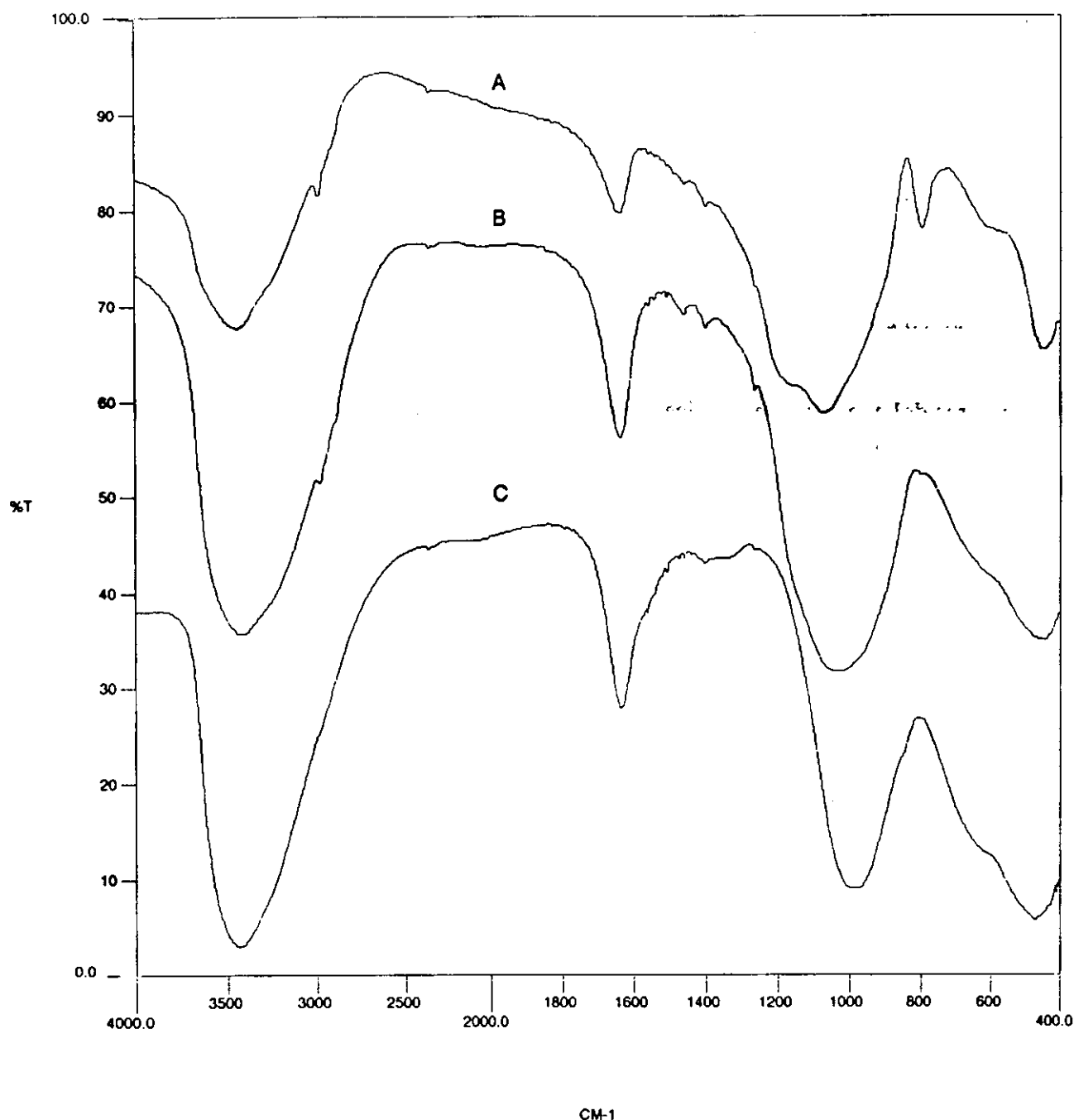


Figura 192.- Espectros infrarrojos de diferentes relaciones molares sílice/zircona originales correspondientes al tratamiento térmico, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

A medida que aumenta la cantidad de zirconio presente en el medio las bandas aumentan su anchura situadas a frecuencias por debajo de los 3000 cm^{-1} como consecuencia de la formación de bicarbonatos de zirconio lo que es debido a la adsorción de CO_2 ambiental.

A 1637 cm^{-1} se observa la absorción procedente de la vibración de flexión de agua molecular, indicando que este agua se encuentra en el interior de los poros. Este agua es

consecuencia de dos factores, el primero de ellos es debido a la utilización de agua para la hidrólisis de los alcóxidos (TEOS y TPOZ) y el segundo debido al proceso de condensación de los grupos hidróxido, donde se genera agua en el medio.

Pero probablemente la zona más importante que se debe tener en cuenta es la comprendida entre los 1400 y 400 cm^{-1} . En esta zona tienen lugar, como ya habíamos visto, las vibraciones de tensión Si-O-Si (1068 cm^{-1}) así como las de la especie Zr-O-Zr (510 cm^{-1}) en las muestras de SiO_2 y ZrO_2 respectivamente.

La zona comprendida entre 1400 y 860 cm^{-1} muestra como, a medida que aumenta el contenido en zirconio, las bandas disminuyen en intensidad y se van desplazando hacia menores frecuencias. El espectro infrarrojo de la relación 84/16 muestra todas las características peculiares del espectro de la sílice, pero hay una diferencia fundamental y es la desaparición de la banda situada a 957 cm^{-1} . Esta desaparición es consecuencia de un aumento en la anchura de la banda por la formación de enlaces Si-O-Zr.

El espectro infrarrojo de la relación 50/50 muestra, como característica fundamental, la desaparición de la componente LO del enlace Si-O-Si, así como el centro de la banda se encuentra sobre 1000 cm^{-1} , mientras que en la relación 84/16 se encontraba a 1068 cm^{-1} . También se observa como ahora aparece muy nítida la banda por debajo de 1000 cm^{-1} y además existe una gran pérdida de transmisión infrarroja.

Para la relación 25/75 la banda situada a 1000 cm^{-1} ha disminuido en intensidad de una forma considerable. En estos momentos el compuesto mayoritario es zircona, con lo cual la intensidad y anchura de la banda vendrán determinados por el contenido en SiO_2 , ya que se deberían formar tanto enlaces Si-O-Zr como sílice exista. En este espectro se observa como se estrecha la banda debido a la pérdida de los componentes LO y TO de la sílice. Así mismo, la transmisión sigue decreciendo.

Es importante tener en cuenta que el espectro infrarrojo del ZrO_2 no posee bandas por debajo de 1000 cm^{-1} , por tanto todas aquellas bandas que se encuentran por encima serán debidas a enlaces Si-O-Zr en su mayoría.

Y por último, la zona comprendida entre 800 y 400 cm^{-1} muestra para la relación 84/16 todas las bandas presentes en la sílice, es decir, la banda de 795 cm^{-1} , el hombro situado a 559 cm^{-1} y la banda situada a 461 cm^{-1} . Sin embargo, en las relaciones molares 50/50 y 25/75 esta zona se sustituye en gran medida por la de la zircona que, debido a su alta reacción de hidrólisis, genera un gran número de enlaces Zr-O-Zr, provocando un ensanchamiento de la banda así como una pérdida en la transmisión. Se observa la existencia de un hombro situado a 650 cm^{-1} .

En la figura 193 se muestran los espectros infrarrojos de las muestras tratadas a 200°C.

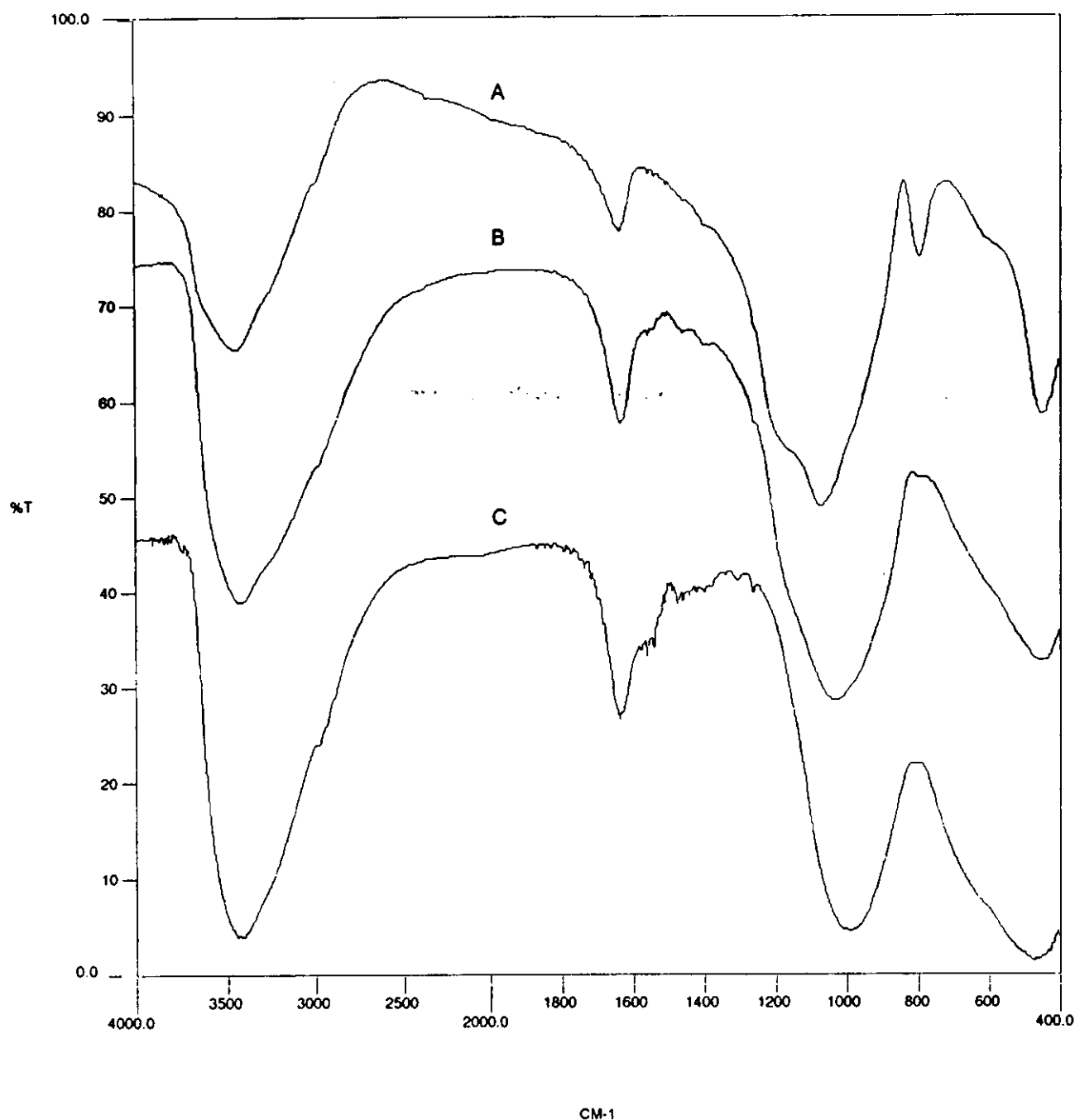


Figura 193.- Espectros infrarrojos de diferentes relaciones molares sílice/zircona correspondientes al tratamiento térmico de 200°C, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

En estos espectros se observa, excepto para la relación 25/75, una disminución en la intensidad de las bandas situadas entre 4000-2500 cm⁻¹, lo que es atribuida a la pérdida de agua. Sin embargo, esta pérdida no es tan acusada para la relación 25/75, debido a que dicha agua

se encuentra en el interior de los poros de $\text{Zr}(\text{OH})_4$, aunque si bien es cierto, esta pequeña pérdida parece relativa.

La banda correspondiente a agua molecular, situada a 1637 cm^{-1} , muestra un decrecimiento con respecto al espectro original, lo que informa que a 200°C se está perdiendo una gran cantidad de agua.

A medida que aumenta el contenido en zirconio en la muestra, éste facilita la reacción con el CO_2 ambiental generándose bicarbonatos en el medio. Esto se muestra en la zona comprendida entre $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Para la composición 50/50 la intensidad de las bandas es muy pequeña haciéndose bastante más acusadas para la relación 25/75, no apareciendo prácticamente en la relación 84/16.

Cuando el tratamiento térmico realizado alcanza los 400°C , figura 194, los espectros infrarrojos muestran una alta pérdida de agua, menor intensidad en la zona de $4000\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ así como en la banda situada a 1630 cm^{-1} . En los espectros de las relaciones molares 50/50 y 25/75 se observa que a esta temperatura todavía siguen manteniéndose los bicarbonatos formados. Como se comentó en la interpretación de los espectros infrarrojos del ZrO_2 , la presencia de estos compuestos produce un ensanchamiento de la banda correspondiente al agua, (zona $4000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), por debajo de los 3000 cm^{-1} .

La zona $1400\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ para la relación 84/16 muestra como las bandas se van haciendo más nítidas, permaneciendo el ensanchamiento por debajo de 1000 cm^{-1} . La relación 50/50 muestra como va surgiendo el hombro situado sobre los 1200 cm^{-1} así como también un ensanchamiento de la banda por debajo de 1000 cm^{-1} . El espectro infrarrojo de la relación 25/75 no muestra ninguna diferencia con el anterior.

En la zona comprendida entre 860 y 400 cm^{-1} , en el espectro infrarrojo de la relación 84/16, únicamente se observa un decrecimiento en el hombro de 559 cm^{-1} manteniéndose la banda situada a 788 cm^{-1} . La relación 50/50 muestra como aparece una banda de pequeña intensidad situada a 800 cm^{-1} y como desaparece totalmente el hombro de 650 cm^{-1} . La relación 25/75 muestra, al igual que la anterior, la pérdida del hombro de 650 cm^{-1} y un mayor ensanchamiento de la banda entre 600 y 800 cm^{-1} . También se observa como la banda situada a 470 cm^{-1} , que antes se encontraba aislada, ahora comienza a desplazarse hacia mayor frecuencia probablemente por la aparición de una nueva banda sobre los 550 cm^{-1} .

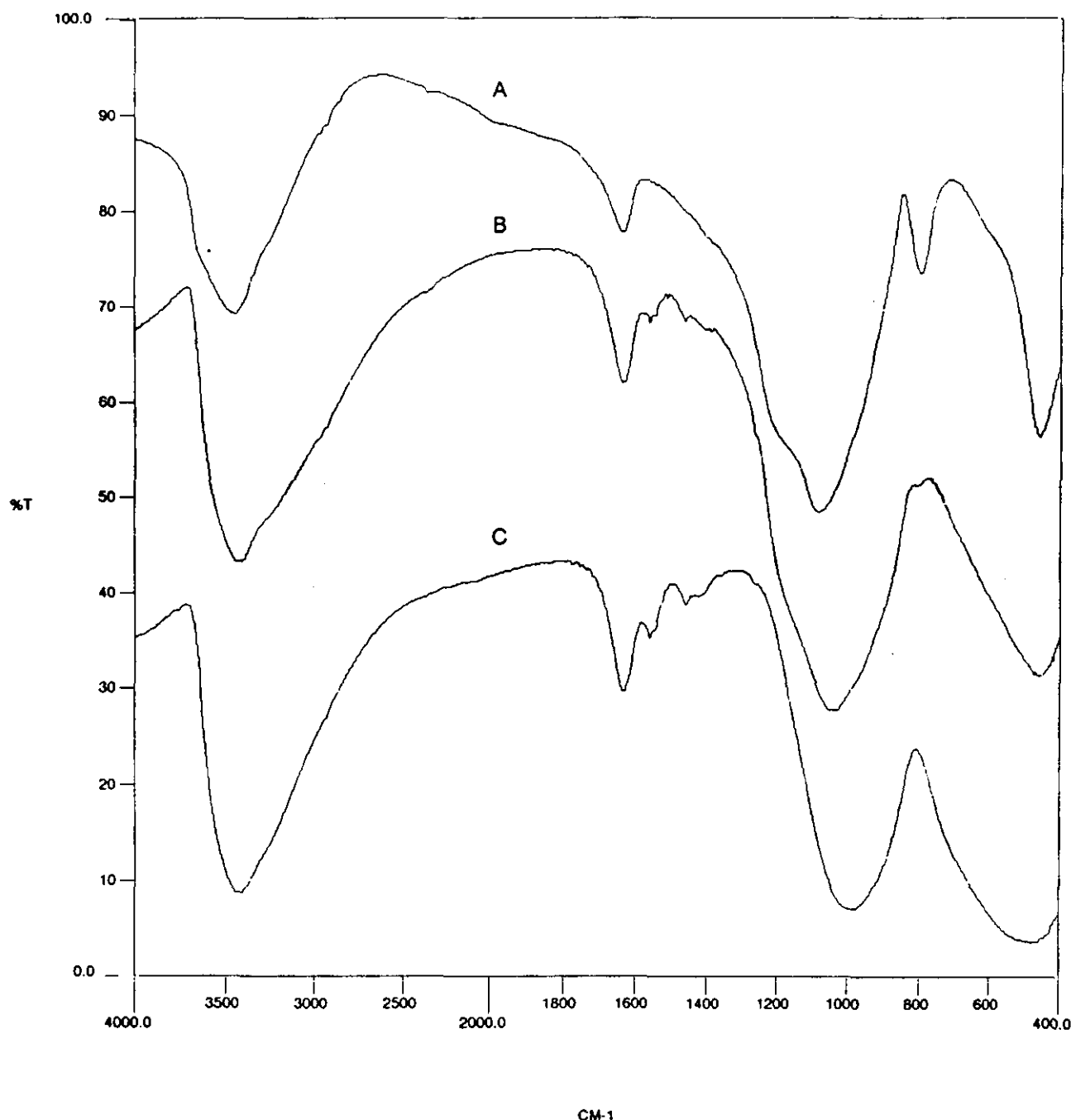


Figura 194.- Espectros infrarrojos de diferentes relaciones molares sílice/zircona correspondientes al tratamiento térmico de 400°C, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

Cuando la temperatura de tratamiento alcanza los 600°C, figura 195, la zona comprendida entre los 4000-2800 cm^{-1} muestra, para todas las relaciones, una gran pérdida de agua, ya sea agua que se encuentra entre las partículas, como la generada por la condensación de los grupos Si-OH y Zr-OH. También puede observarse como los espectros infrarrojos en esta zona se curvan, es decir, a medida que aumenta el contenido en zirconio la transmitancia de la muestra va siendo menor.

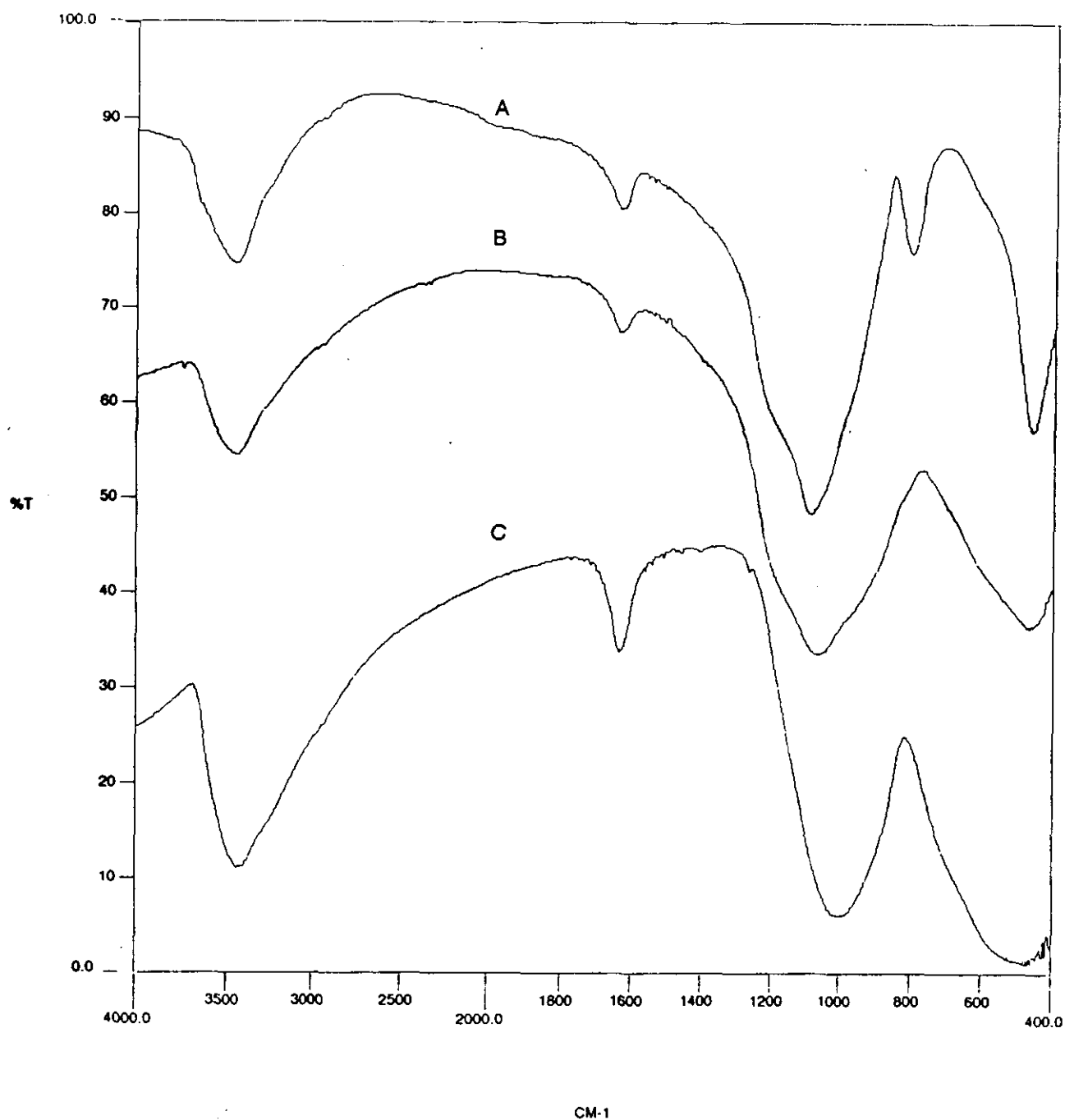


Figura 195.- Espectros infrarrojos de diferentes relaciones molares sílice/zircona correspondientes al tratamiento térmico de 600°C, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

La banda situada a 1630 cm^{-1} disminuye en intensidad por la pérdida de agua molecular y, como puede apreciarse, las bandas atribuidas a los bicarbonatos desaparecen totalmente para las relaciones molares 50/50 y 25/75.

En la zona comprendida entre los 1400-860 cm^{-1} puede observarse como para la relación 84/16 el hombro correspondiente a la componente LO de la vibración de tensión Si-O-Si se hace menos acusado, aumentando la nitidez de la banda situada a 1088 cm^{-1} , desplazándose, con respecto al tratamiento a 400°C, unos 10 cm^{-1} . También se observa la formación de un pequeño hombro sobre 1000 cm^{-1} . La relación 50/50 muestra como prácticamente desaparece la componente LO por un aumento en la anchura de la banda, así como se hace más acusado el hombro situado a 1000 cm^{-1} . La relación 25/75 no presenta ningún cambio apreciable con respecto al anterior tratamiento.

En la zona comprendida entre los 860 y 400 cm^{-1} la relación 84/16 no muestra cambios aparentes, mientras que en la relación 50/50 puede observarse como la banda que a 400°C aparecía a 800 cm^{-1} , desaparece y se convierte en un hombro, lo que es consecuencia del aumento de anchura de la zona anterior. Hay que decir que este hombro es debido a la formación de SiO_2 , ya que es asignado a la tensión simétrica Si-O-Si.

La relación 25/75 sigue mostrando un aumento en la anchura de la amplia banda global de forma que la banda que se encontraba centrada a 471 cm^{-1} se presenta ahora centrada sobre los 500 cm^{-1} . También se observa la aparición de un pequeño hombro situado sobre los 700 cm^{-1} .

En la figura 196 se muestran los espectros infrarrojos de las muestras tratadas a 800°C.

Para todas las composiciones la zona comprendida entre los 4000-2800 cm^{-1} muestra ya prácticamente todas las características correspondientes al espectro infrarrojo del KBr, lo cual indica que prácticamente todo el agua y todos los grupos Si-OH y Zr-OH se han condensado, formando ya una estructura del tipo Si-O-Zr, o bien Si-O-Si ó Zr-O-Zr.

Al igual ocurre con la banda situada a 1630 cm^{-1} , mostrando la misma forma que la banda del KBr tanto en intensidad como en anchura.

La zona comprendida entre los 1400-860 cm^{-1} es probablemente la que más transformaciones sufre. Así, en la relación 84/16, la banda principal se desplaza otros 11 cm^{-1} , situándose ahora a 1099 cm^{-1} , y apreciándose como el hombro situado a 1000 cm^{-1} aparece de forma muy acusada. La componente LO sigue manteniéndose constante de igual forma que en la temperatura anterior. La relación 50/50 también muestra un gran cambio en esta zona. Se observa la aparición de al menos dos hombros, situados por debajo de los 1000 cm^{-1} , (aproximadamente a 990 y 900 cm^{-1}). También se observa como la banda más intensa situada a 1083 cm^{-1} se hace más nítida, por lo que es debido a una disminución en su anchura.

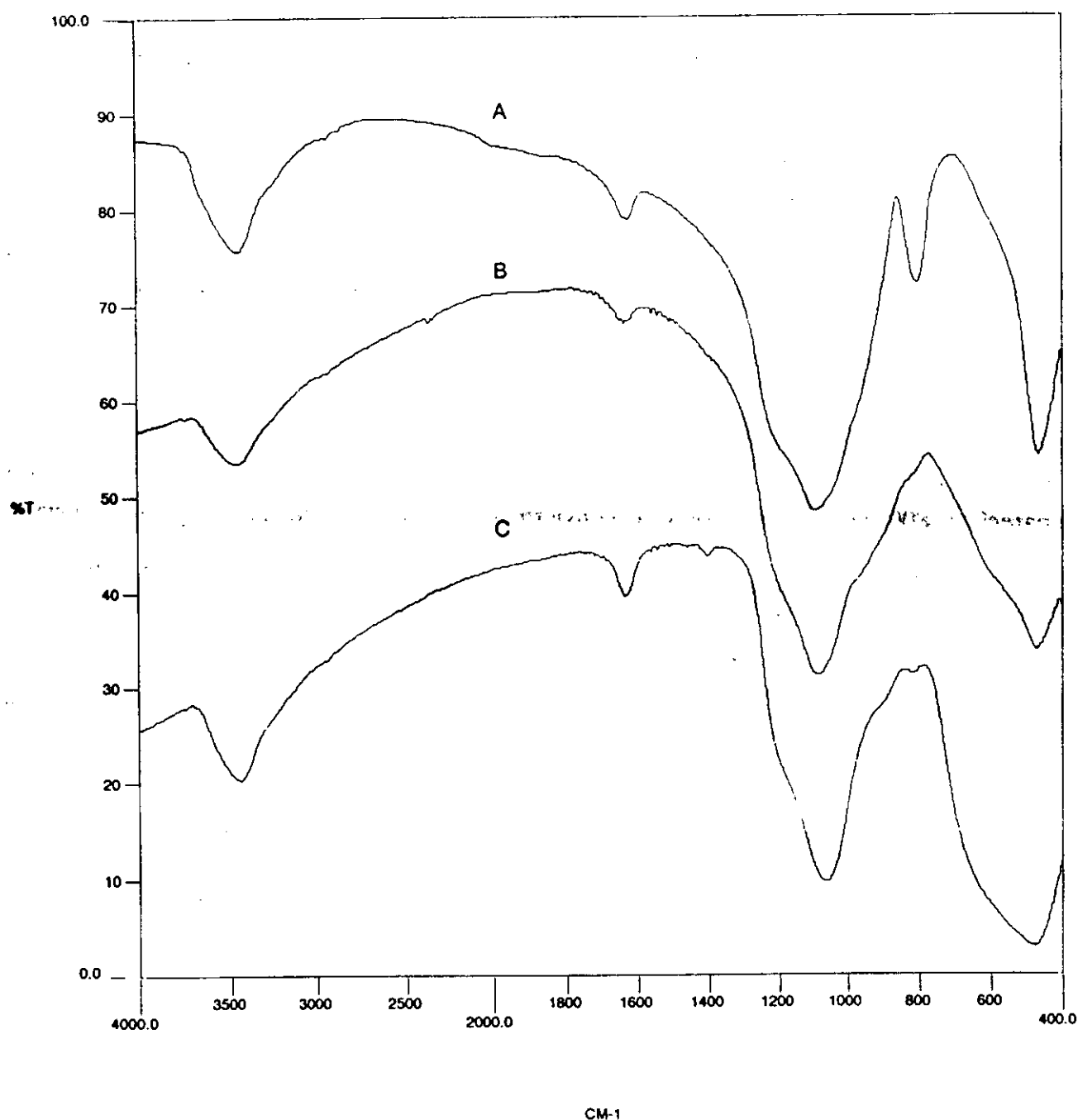


Figura 196.- Espectros infrarrojos de diferentes relaciones molares sílice/zircona correspondientes al tratamiento térmico de 800°C, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

Los espectros infrarrojos de la relación 25/75 también muestran una serie de cambios bastante acusados. Mientras que a 600°C no se apreciaba prácticamente la componente LO de la tensión Si-O-Si, a 800°C se observa muy claramente dicho hombro. Igualmente, la componente TO que se hace bastante más nítida como consecuencia de la disminución en la anchura total de la banda. También aparece un hombro bastante acusado sobre los 1000 cm⁻¹.

La zona comprendida entre 860-400 cm⁻¹ muestra para la relación 84/16 una mayor intensidad de la banda situada a 466 cm⁻¹ no apreciándose ningún cambio en el hombro de 550

cm^{-1} . Por su parte, la relación 50/50 muestra la aparición de un hombro situado sobre 610 cm^{-1} así como un estrechamiento de la banda de 471 cm^{-1} que la hace más nítida. En la relación 25/75 ocurre lo mismo de forma que la ancha banda que aparecía a 600°C se va convirtiendo en una banda centrada también a 471 cm^{-1} , asociada con un hombro a 630 cm^{-1} . Hay que resaltar que la intensidad de esta banda es mayor que la situada a 1090 cm^{-1} como consecuencia de la mayor formación de enlaces Zr-O-Zr. También en esta zona comienza a ser visible una pequeña banda situada a 800 cm^{-1} debido a la formación de estructuras Si-O-Si.

Cuando se alcanza la mayor temperatura de tratamiento, es decir los 1000°C , en la figura 197 se muestra los espectros infrarrojos correspondientes a las diferentes relaciones molares.

Los comentarios que se pueden hacer sobre la zona $4000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ son únicamente que todos ellos se asemejan al espectro del KBr lo que muestra que no hay absolutamente ningún grupo Si-OH ó Zr-OH y que como consecuencia del aumento en el contenido en ZrO_2 , esta zona disminuye su transmitancia. Lo mismo ocurre con la banda de 1630 cm^{-1} , atribuida únicamente a la absorción de agua por parte del KBr.

La zona comprendida entre $1400\text{-}860 \text{ cm}^{-1}$ muestra para la relación 84/16 un ensanchamiento muy brusco, lo que es debido a que se pierde el hombro situado a 1000 cm^{-1} , y a que la componente LO de la tensión Si-O-Si (hombro situado alrededor de 1190 cm^{-1}), aumenta su intensidad, siendo ahora muy próxima a la componente TO. El ensanchamiento de la banda es atribuido a la formación de una estructura vítrea de SiO_2 .

Pero posiblemente la relación molar que presenta una mayor transformación es la 50/50. El hombro correspondiente a la componente LO se transforma prácticamente en una banda situada a 1192 cm^{-1} , la cual se muestra mucho más acusada que en la relación 84/16. También la banda correspondiente a la tensión TO aumenta su nitidez, transformándose igualmente que ocurría en la sílice y situándose a 1100 cm^{-1} . Los dos hombros que en el tratamiento de 800°C se encontraban a 990 y 900 cm^{-1} , prácticamente desaparecen, y el conjunto de la banda se estrecha de una forma considerable. También se aprecia como aumenta la transmitancia del final de la banda.

Con respecto al espectro infrarrojo de la relación molar 25/75 se aprecia (igual que el correspondiente a la anterior composición) mayor nitidez de las bandas asignadas a los modos LO y TO y desaparece el hombro situado a 990 cm^{-1} , lo que es debido a una menor anchura de la banda.

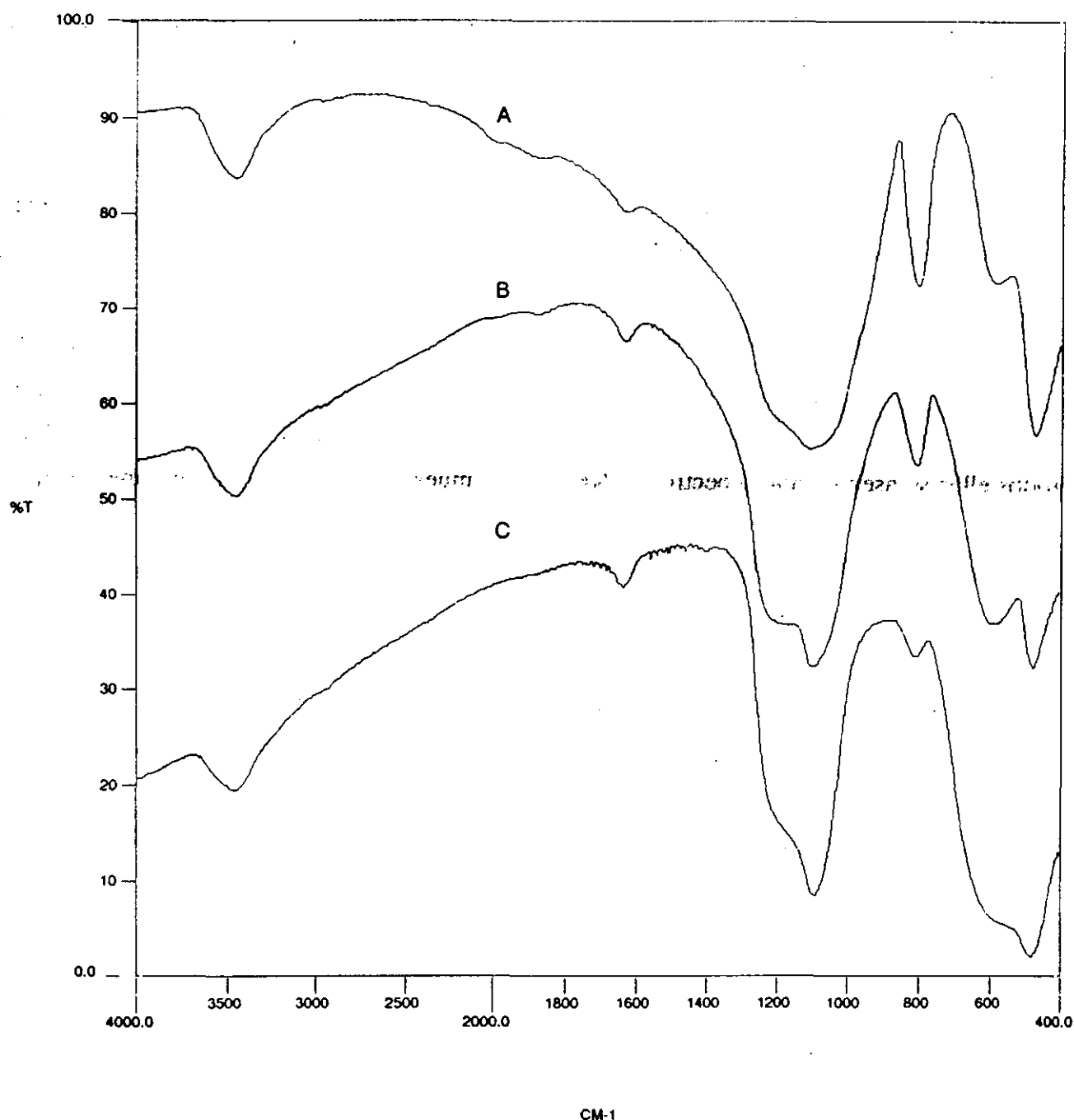


Figura 197.- Espectros infrarrojos de diferentes relaciones molares sílice/zircona correspondientes al tratamiento térmico de 1000°C, donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

La zona comprendida entre 860 y 400 cm^{-1} también muestra una serie de transformaciones. En la relación 84/16 se observa un gran aumento de las intensidades correspondientes a las bandas situadas a 802 cm^{-1} y 471 cm^{-1} , haciéndose ésta última, tan intensa como la situada a 1104 cm^{-1} . Pero el cambio más importante aparece a 585 cm^{-1} . En los espectros infrarrojos de los anteriores tratamientos no se observaba en ningún caso una posible transformación o evolución del hombro situado a 550 cm^{-1} . Sin embargo, cuando el tratamiento

es de 1000°C, este hombro se ha transformado totalmente en una nueva banda, siendo aproximadamente la mitad de intensa que la banda situada a 471 cm^{-1} .

En la relación 50/50 sucede lo mismo que ocurría en la anterior relación, es decir, el crecimiento de la banda de 585 cm^{-1} hasta aproximarse, en intensidad, a la de 471 cm^{-1} , siendo además de gran anchura. Pero el cambio más apreciable sucede a 807 cm^{-1} como consecuencia de la formación de estructuras Si-O-Si. Esta banda que antes no aparecía surge ahora de una forma muy intensa y muy clara.

Lo mismo ocurre para la relación 25/75 donde la banda también crece de una forma considerable, de acuerdo con la proporción de sílice presente en la muestra, si bien, posteriormente no aparece la banda de 585 cm^{-1} , formándose ahora un hombro de gran anchura. También se observa el crecimiento de la banda correspondiente a la vibración de flexión O-Si-O.

IV.4.7.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN DE UN GEL DE SÍLICE.

Todos los comentarios, asignaciones, etc., realizados anteriormente sobre la evolución de los geles de SiO_2 en función del tratamiento térmico se han llevado a cabo desde un punto de vista cualitativo, observando como se modificaba de espectro infrarrojo. En este apartado se intentará justificar todo lo anterior pero desde un punto de vista cuantitativo a partir de la deconvolución gaussiana, puesto que como sabemos, al poder descomponer el espectro experimental en sus componentes individuales es posible interpretar cada banda independientemente una de otra.

ZONA DE ANÁLISIS: 4000-2800 cm^{-1} .

Puesto que todos los espectros realizados con muestras sólidas se llevaron a cabo mediante la técnica de elución en KBr, para poder realizar una deconvolución gaussiana correcta es imprescindible conocer el número de bandas que posee el KBr en esta zona, ya que este compuesto presenta una gran higroscopicidad. Como no se conoce la cantidad de agua adsorbida por el mismo, se realizaron 5 espectros infrarrojos del KBr con el mismo tiempo de exposición que la mezcla y se procedió a su deconvolución. En todas las deconvoluciones, el KBr mostraba tres bandas características situadas a 3551, 3434 y 3270 cm^{-1} , que variaban levemente en intensidad, pero no en anchura media, para cada una de las 5 pastillas. Por tanto se procedió al cálculo de las intensidades medias de todas las bandas para introducirlas en la deconvolución de manera siempre constante. De esta forma, al espectro experimental siempre se le restará un valor aproximado de la contribución al mismo por parte del KBr.

Una vez realizada esta aclaración, la deconvolución gaussiana del espectro infrarrojo del gel de sílice tratado a 100°C muestra las siguientes bandas características: 3798, 3630, 3520, 3421, 3248, 3151 y 3066 cm^{-1} . Todas estas bandas han sido ya comentadas anteriormente salvo la situada a 3248 cm^{-1} que también es asignada al agua líquida puesto que la misma la presenta el KBr.

En la figura 198 se muestra las evoluciones correspondientes a las bandas situadas a 3730, 3630 y 3520 cm^{-1} .

La banda correspondiente a la vibración de tensión OH de un grupo superficial silanol, (3730 cm^{-1}) esquemáticamente $\text{SiO} \leftrightarrow \text{H}$, permanece prácticamente constante hasta los 200°C aumentando ligeramente entre 300 y 400°C. Este aumento de la intensidad es debido a la evaporación del agua unida, mediante puente de hidrógeno, a los grupos silanoles

superficiales. A partir de esta temperatura la intensidad relativa disminuye lentamente a causa de la condensación producida entre dos grupos silanoles con la consiguiente pérdida de una molécula de agua. Es interesante observar como estos grupos permanecen todavía a hasta los 500°C del tratamiento eliminándose totalmente a los 1000°C. Esta pérdida gradual de intensidad es atribuida a los grupos silanoles que se encuentran dentro de la estructura reticular del gel, es decir, cuanto más interiormente se encuentran dichos grupos más difícil será producir su condensación. Este grupo también vibra a la frecuencia de 970 cm⁻¹ que posteriormente se comentará.

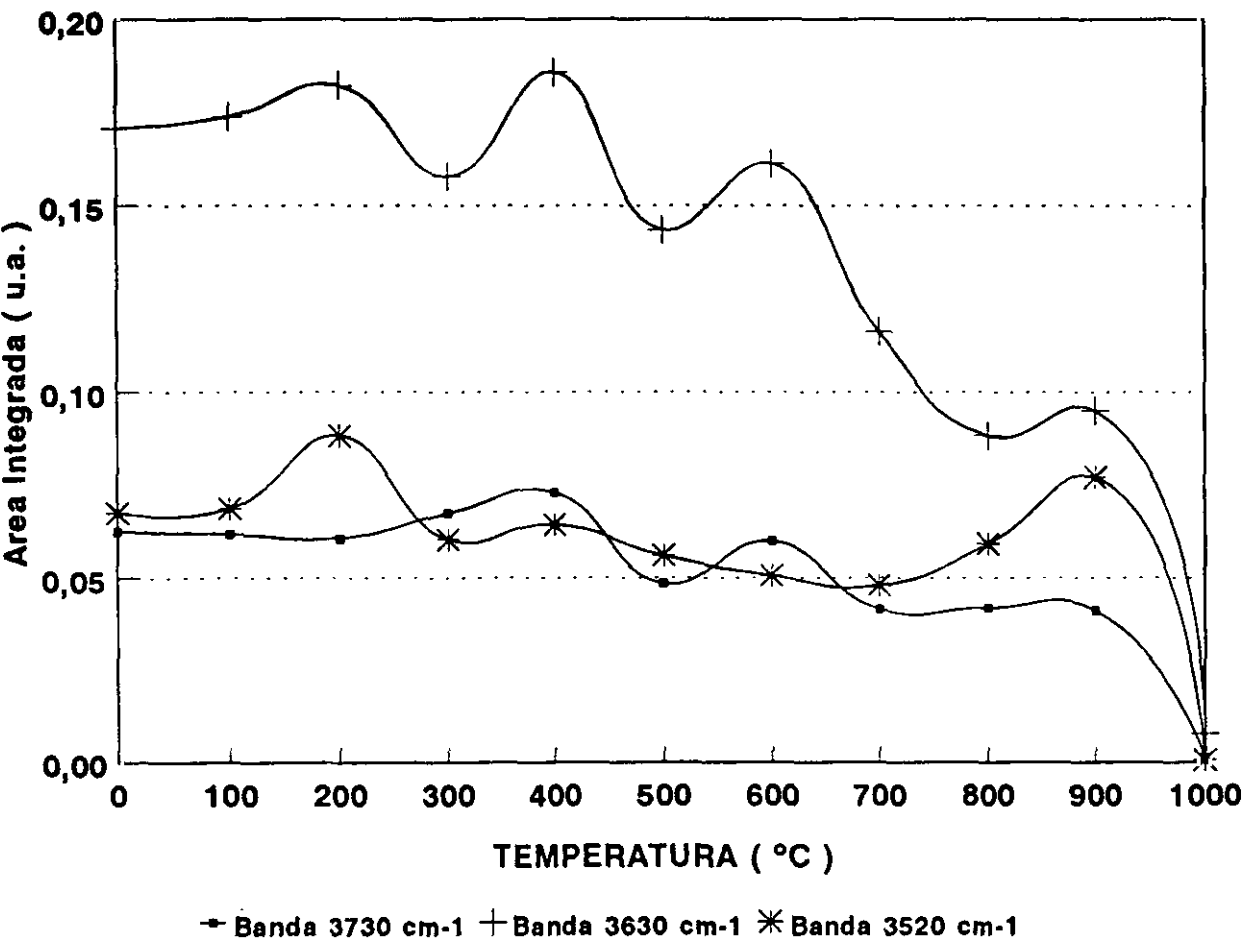


Figura 198.- Evolución de las bandas situadas a 3730, 3630 y 3520 cm⁻¹ correspondientes a la etapa de consolidación de un gel de sílice.

La tendencia de la banda situada a 3630 cm⁻¹, atribuida a la vibración de grupos Si-OH vecinales unidos mediante puente de hidrógeno, se mantiene hasta aproximadamente los 400°C y luego sigue una disminución bastante rápida a partir de los 600°C por la ya comentada condensación de estos grupos. La tendencia de la banda es similar a la de 3730 cm⁻¹ a partir de los 600°C. Es interesante observar que estos grupos se mantienen aproximadamente en un 50% a la temperatura de 900°C.

La pérdida total de estos grupos a la temperatura de 1000°C indica que se ha producido la consolidación final del gel, formando una red tridimensional con estructura vítrea. Esto se verá confirmado posteriormente cuando se trate de las isotermas de adsorción de nitrógeno puesto que la disminución de la superficie específica entre 900 y 1000°C es muy drástica.

La banda correspondiente a la unión de moléculas de agua por puente de hidrógeno a grupos Si-OH, 3520 cm⁻¹, muestra como característica fundamental un débil decrecimiento hasta los 600°C y a partir de esta temperatura y hasta el final del tratamiento, la disminución que se produce es más fuerte si bien decae drásticamente a partir de los 800°C. Es importante resaltar que a 800°C quedan más del 50% de estos grupos y a 900°C el 30%. La existencia de estos grupos a tan alta temperatura es motivado por la estructura microporosa de la muestra.

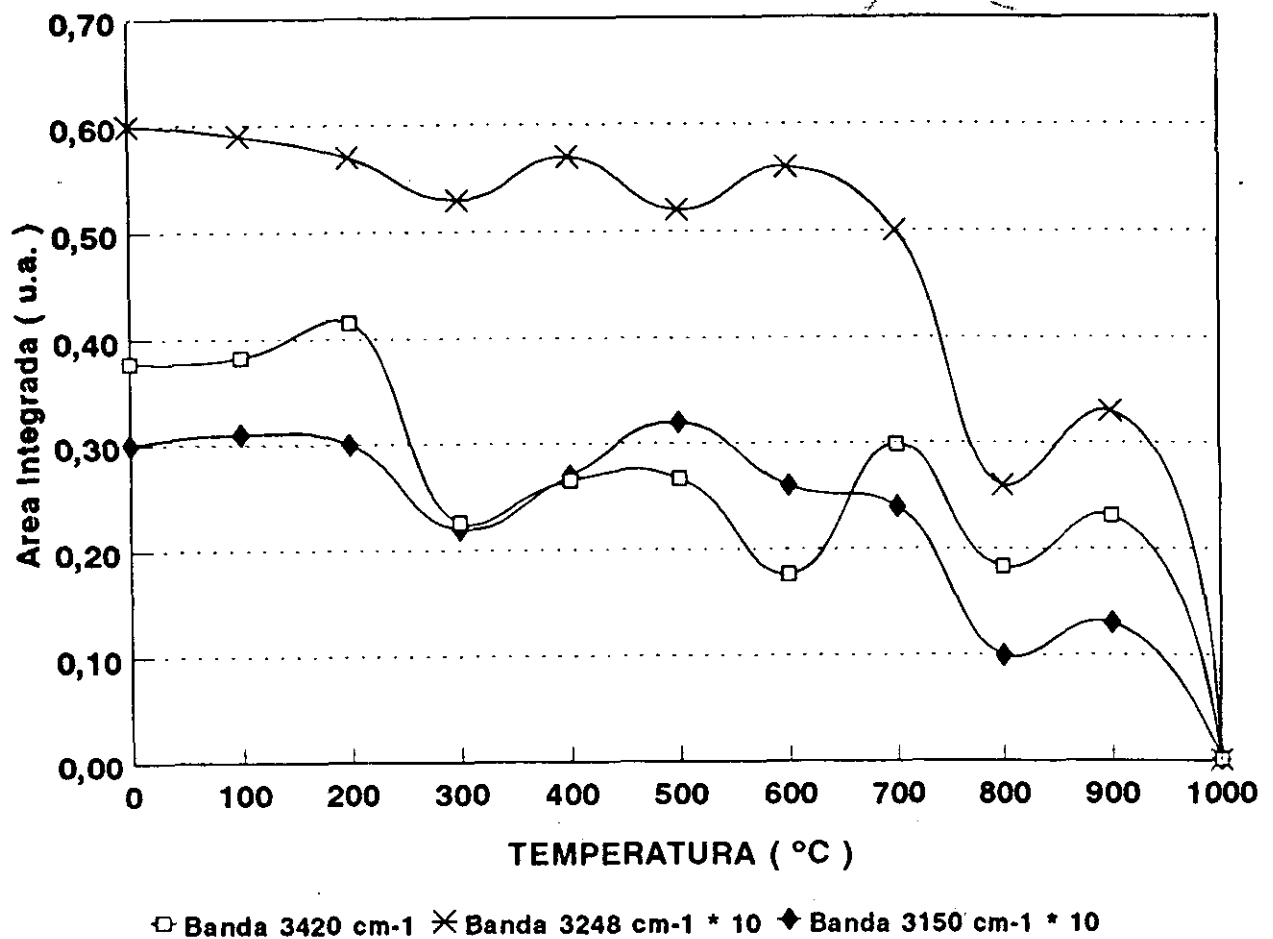


Figura 199.- Evolución de las bandas situadas a 3420, 3248 y 3150 cm⁻¹ correspondientes a la etapa de consolidación de un gel de sílice.

El desarrollo mostrado por la banda de 3420 cm⁻¹ es muy claro, presentando unas tendencias muy evidentes. La primera de ellas es una cierta estabilización hasta los 300°C implicando que el agua que se elimina es aquella que está menos retenida en la superficie de la muestra, y únicamente se detecta mediante espectroscopía infrarroja aquel agua que se

encuentra en el interior de la muestra. La segunda, entre 300 y 400°C, donde la disminución es muy acusada. Esta disminución se debe a la evaporación del agua que se encuentra en poros de gran tamaño. Posteriormente, existe una estabilización de la misma hasta los 900°C indicando que el agua restante se encuentra ocluido en los poros del gel, siendo estos poros de un diámetro tan pequeño que el agua que contiene en su interior no puede salir hasta que la temperatura sea lo suficientemente alta como para que dicho agua rompa las paredes. Este suceso ocurre desde esta temperatura hasta la finalización de la etapa de consolidación produciéndose la sinterización de los mismos.

La banda situada a 3248 cm⁻¹ presenta una tendencia bastante similar a la situada a 3520 cm⁻¹ mostrando un decrecimiento bastante débil desde el inicio del tratamiento térmico hasta los 800°C. Entre 800°C y 1000°C el decrecimiento se hace acusado eliminándose al finalizar la etapa de consolidación.

La banda situada a 3150 cm⁻¹ ha sido asignada a agua ocluida en poros (144). Esta banda permanece prácticamente constante hasta 600-700°C, disminuyendo rápidamente entre 700-1000°C, y eliminándose totalmente a 1000°C. Esta evolución indica que la presencia de poros en los geles de sílice es bastante importante ya que permite que el agua sea retenida incluso hasta los 700-800°C. Es de suponer que dichos poros sean cerrados y en ellos esté ocluida el agua. En poros abiertos dicho agua puede salir a temperaturas inferiores a 500°C.

ZONA DE ANÁLISIS: 2700-860 cm⁻¹.

En la zona comprendida entre los 2700 y 860 cm⁻¹ aparecen tres tipos de bandas fundamentales. La primera de ellas es la correspondiente a la vibración de flexión del agua molecular situada a 1630 cm⁻¹. El siguiente tipo de bandas está formado por las bandas situadas a 1198 cm⁻¹ y a 1078 cm⁻¹, correspondientes a los modos LO y TO de la vibración de tensión Si-O-Si, y el último tipo de bandas, también formado por dos, son las situadas a 957 y 917 cm⁻¹. Por tanto, lo más importante a reseñar es la existencia de una nueva banda situada a 917 cm⁻¹ además de la de 957 cm⁻¹, esta última es atribuida a las vibraciones de tensión Si <-->OH.

En la figura 200 se muestran las evoluciones que presentan las bandas situadas a 1630, 1198 y 1078 cm⁻¹.

La banda debida a la vibración de flexión del agua molecular, como se comentó anteriormente, también la posee el KBr por lo que es difícil ver su desarrollo de una forma real, si bien puede observarse como la banda se mantiene aproximadamente constante hasta los 700°C, disminuyendo de una forma considerable hasta los 1000°C. La intensidad de la misma

se reduce aproximadamente dos veces con respecto al valor inicial. Todo parece indicar que, al igual que ocurre con la banda de 3420 cm^{-1} , la contribución a la intensidad de la banda por parte del agua del gel se reduce drásticamente al pasar de 700 a 800°C , es decir, entre 700 y 800°C se ha eliminado una gran parte del agua ocluida en los poros, continuando esta reducción hasta los 1000°C .

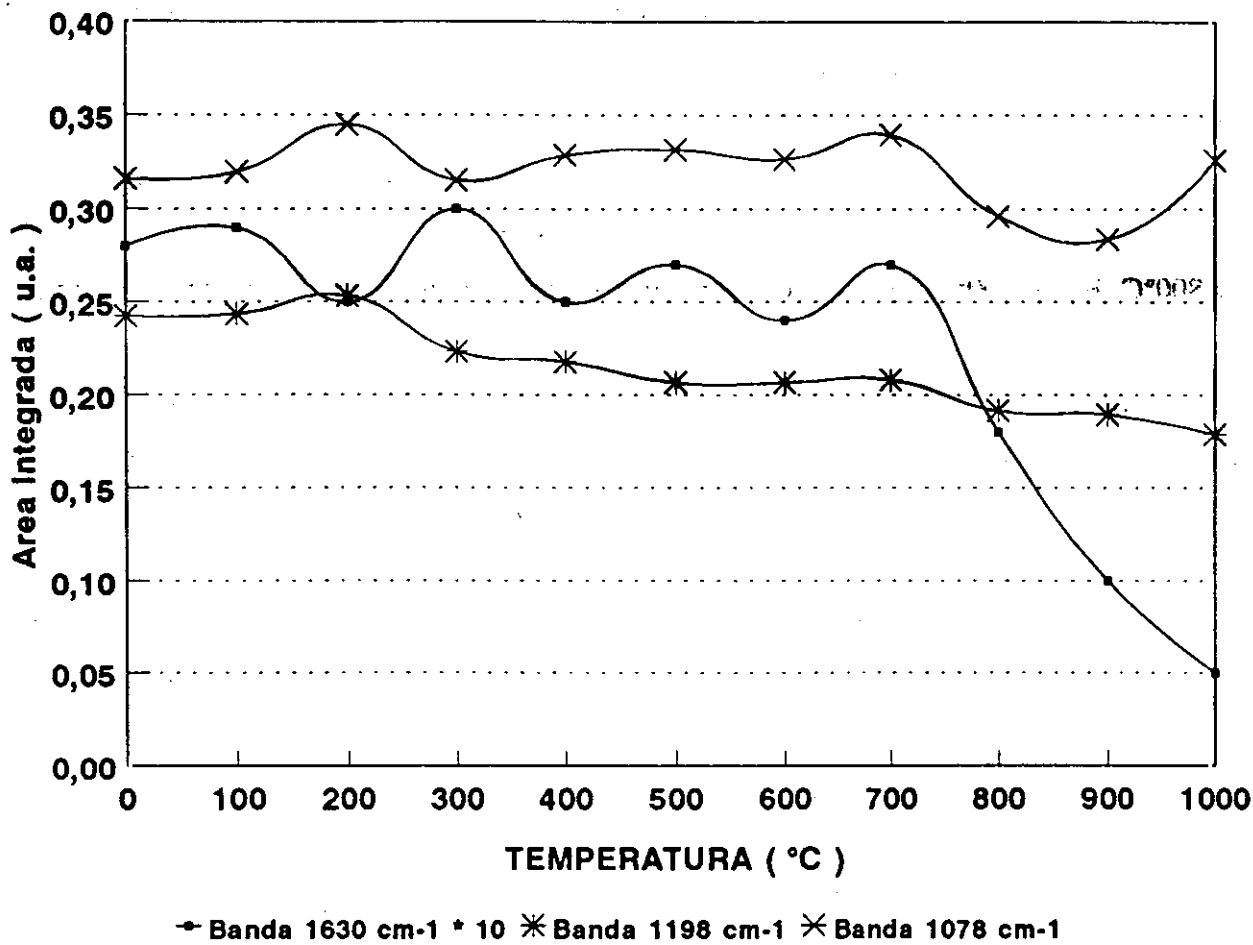


Figura 200.- Evolución de las bandas situadas a 1630 , 1198 y 1078 cm^{-1} correspondientes a la etapa de consolidación de un gel de sílice.

El desarrollo experimentado por las bandas correspondientes a los modos LO y TO de la vibración Si-O-Si situadas a 1198 y 1078 cm^{-1} muestra como la banda situada a 1198 cm^{-1} disminuye ligeramente en intensidad mientras que la situada a 1078 cm^{-1} prácticamente se mantiene constante. Esto implica que ya en el gel seco se han formado los enlaces Si-O-Si. Pero lo más importante respecto a estas bandas es su anchura media.

Se observa, en la figura 201, como la anchura media de ambas bandas se mantiene constante hasta aproximadamente los 400°C , aumentando paulatinamente hasta los 1000°C en el caso de la banda de 1098 cm^{-1} , mientras que la banda situada a 1078 cm^{-1} aumenta entre los 400 y 600°C para mantenerse luego constante. Este aumento en la anchura de las bandas está

relacionado con la estructura vítrea puesto que, como es sabido, esta estructura está caracterizada por la ausencia de picos nítidos. Por tanto al aumentar la anchura de la banda aumenta el carácter vítreo de la muestra.

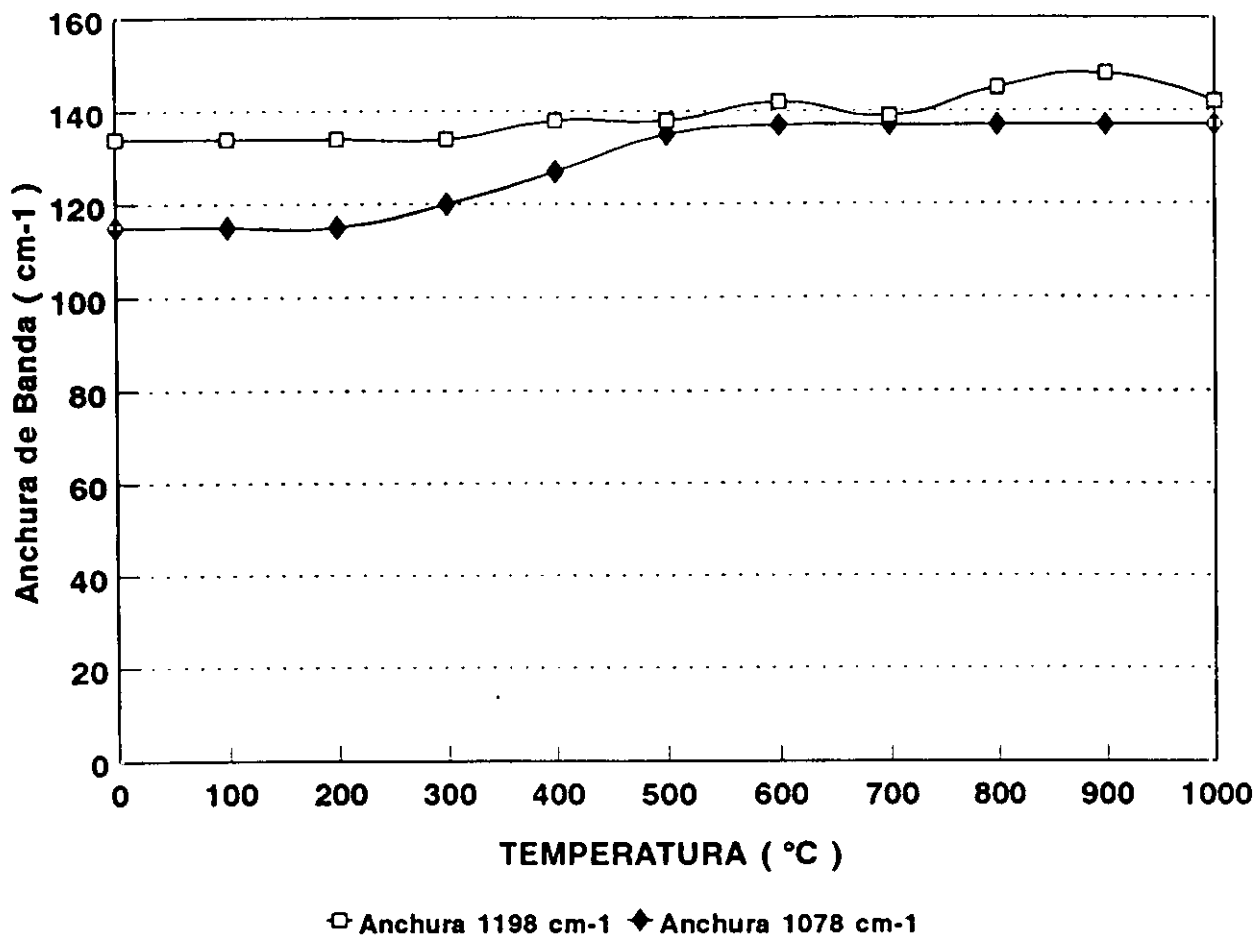


Figura 201.- Evolución de la anchura media de las bandas situadas a 1198 y 1078 cm⁻¹ correspondientes a la etapa de consolidación de un gel de sílice.

Por lo que respecta a la banda situada a 957 cm⁻¹, toda la bibliografía consultada indica la existencia de una única banda, sin embargo, mediante el análisis por deconvolución gaussiana se muestra que está formada por dos componentes individuales, una situada a 957 cm⁻¹ y la segunda situada a 917 cm⁻¹. Ambas bandas están caracterizadas por tener aproximadamente la misma intensidad. En la figura 202 se muestra la evolución seguida por ambas bandas.

Puede observarse como la tendencia es muy similar en las dos, mostrando una primera zona hasta los 800°C donde su intensidad permanece prácticamente constante para luego, a partir de esta temperatura, aumentar.

La banda situada a 957 cm⁻¹ es asignada por la literatura a la vibración de grupos silanoles no puente, esquemáticamente Si<-->OH. Ahora bien, la existencia de estos grupos también conlleva la existencia de grupos silanoles unidos mediante puente de hidrógeno a

moléculas de agua, por tanto la segunda banda sería la correspondiente a la segunda asignación realizada. Gráficamente sería:

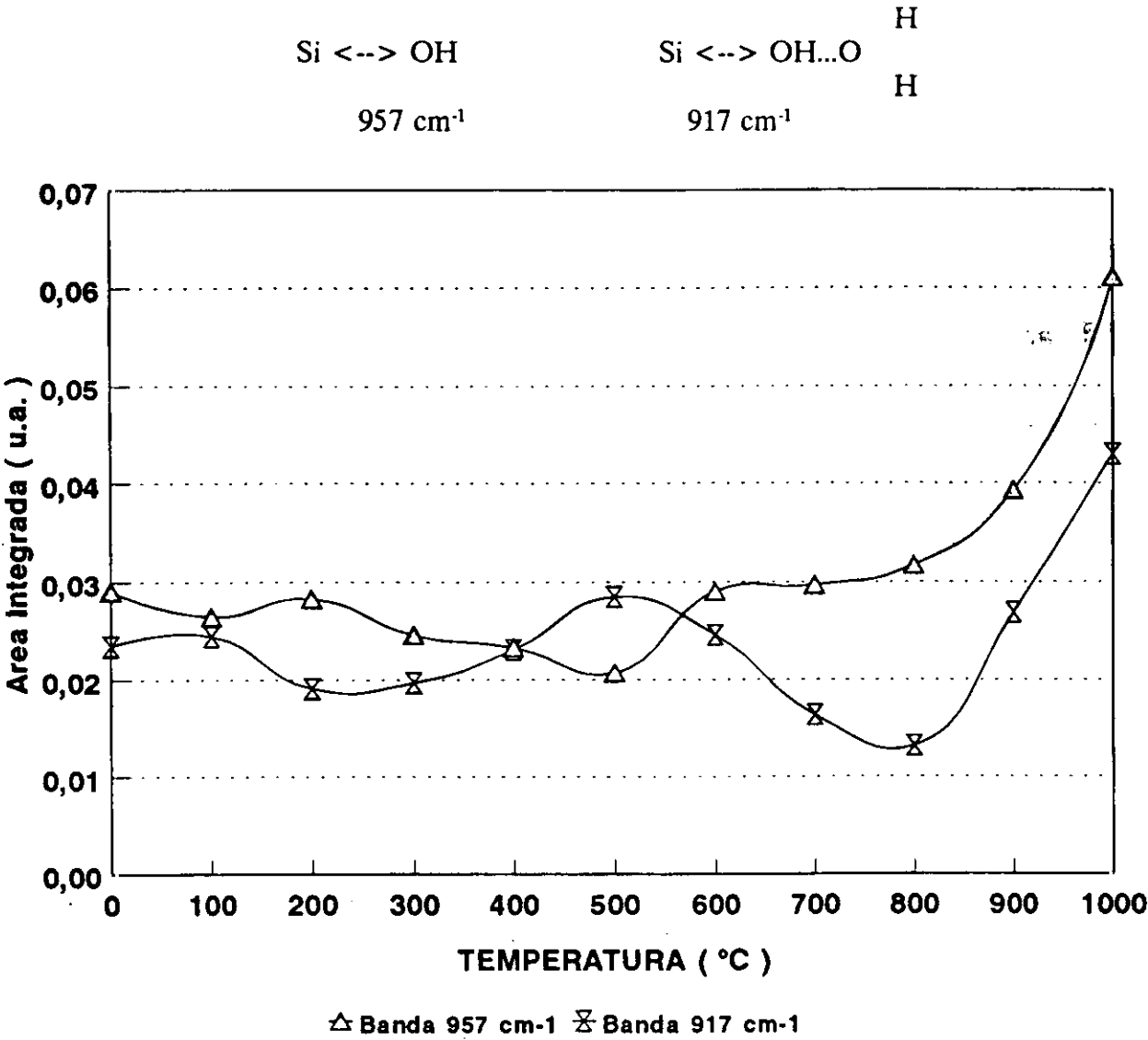


Figura 202.- Evolución de las bandas situadas a 957 y 917 cm⁻¹ correspondientes a la etapa de consolidación de un gel de sílice.

La diferencia existente entre las frecuencias es atribuida a la relación de masas reducidas de las dos especies. La masa reducida de la primera es menor que la masa reducida de la segunda por tanto es de esperar que esta última aparezca a más baja frecuencia. Además, esto viene corroborado por el desplazamiento existente en ambas bandas hacia mayores frecuencias. La primera banda se desplaza hasta los 990 cm⁻¹, es decir, 33 cm⁻¹ mientras que en la segunda el desplazamiento es de 28.cm⁻¹. Dividiendo ambas frecuencias se obtiene la relación entre sus masas reducidas, es decir, $v_1/v_2=\sqrt{(\mu_2/\mu_1)}$, y por tanto si se mantiene la relación de masas

reducidas, quiere decir que estamos hablando del mismo tipo de vibración. Cuando se relacionan las frecuencias iniciales y finales se obtiene una relación igual a 1.044 en ambos casos, lo que corrobora lo anteriormente comentado.

Según los estudios realizados por Krol y Lierop (160) sobre la adsorción de agua mediante espectroscopía Raman en geles de sílice, esta banda también puede ser asignada a la vibración de grupos silanoles geminales, es decir, grupos $\text{OSi}(\text{OH})_2$.

Ahora bien, si estas bandas fueran consecuencia sólo de las vibraciones de estas dos especies, deberían anularse a final del tratamiento térmico, hecho que no sucede. Como se comentó anteriormente, a partir de la temperatura de 800°C ambas bandas tienden a aumentar en intensidad. Esto es debido a que el efecto de la temperatura hace que el gel adquiera una estructura más estable.

Para intentar explicar la presencia de estas bandas, se procedió a la realización de la deconvolución gaussiana de una serie de compuestos de sílice tanto vítreos como cristalinos, como cab-o-sil, ultrasil VN-3, sílice vítrea, cuarzo, cristobalita, tridimita, etc., y pudo observarse que la única estructura que poseían estas dos bandas era la correspondiente a la cristobalita, no poseyéndola una estructura totalmente vítrea como es el cab-o-sil. Esto indica que el tratamiento realizado sobre el gel de sílice conduce hacia una estructura final tipo cristobalita.

ZONA DE ANÁLISIS: $860\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Las bandas principales que muestra la deconvolución gaussiana en esta zona son las situadas a 800 , 545 , 461 y 408 cm^{-1} .

En la figura 203 se muestra la evolución de todas estas bandas.

La tendencia mostrada por esta banda es muy similar a la situada a 1090 cm^{-1} observándose dos incrementos en su intensidad, el primero de ellos comprendido entre 400 y 600°C y el segundo situado en el intervalo de temperaturas de $800\text{-}1000^\circ\text{C}$. Al igual que lo que se comentó para la banda de 1090 cm^{-1} , el primer incremento está relacionado con la formación de estructuras Si-O-Si por condensación de grupos SiO_4 superficiales, mientras que el segundo es debido a la misma causa, pero ahora, estos grupos se encuentran en el interior de la muestra, de forma que se necesita una gran cantidad de energía para proceder a su deshidroxilación y posterior formación de grupos Si-O-Si.

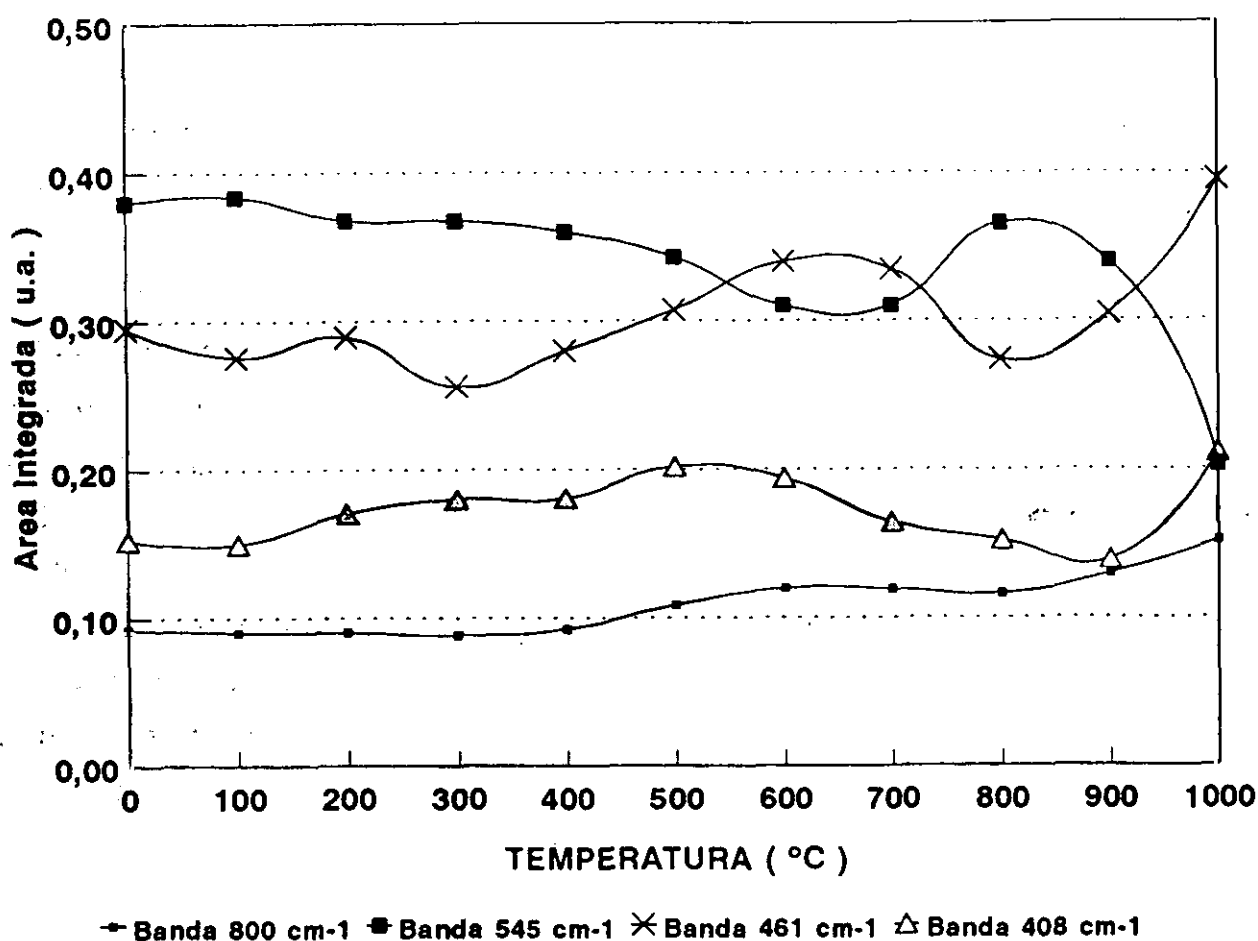


Figura 203.- Evolución de las bandas situadas a 800, 545, 461 y 408 cm^{-1} correspondientes a la etapa de consolidación de un gel de sílice.

La banda situada a 545 cm^{-1} es asignada por Yoshino y col. (44) a anillos siloxano tetracoordinados. Esta asignación se basa en la existencia de esta misma banda en los espectros infrarrojos de la coesita y ortoclasa, también formados por anillos siloxano tetracoordinados, mientras que no aparece en el caso del cuarzo que está formado por anillos siloxano hexacoordinados. La tendencia mostrada por esta banda indica que dichos anillos son bastante estables puesto que sufren una lenta disminución hasta los 800°C, temperatura a partir de la cual la disminución es atribuida a la ruptura de estos anillos tetracoordinados para formar una estructura reticular vítrea tridimensional de grupos Si-O-Si.

La asignación realizada por Decottignies y col. (10) de esta misma banda es la de vibración de deformación de grupos SiO^- que se encuentra relacionada con la banda de 957 cm^{-1} , atribuida a la vibración Si-O-. Por tanto estas dos bandas deberían mostrar la misma tendencia, es decir, a disminuir igualmente que lo hace la banda de 545 cm^{-1} , puesto que a medida que aumenta el tratamiento térmico desaparecen los grupos Si-O-, grupos con oxígeno no puente,

por condensación y formación de estructuras Si-O-Si. Como puede observarse, la tendencia de las dos bandas, 957 y 545 cm^{-1} es totalmente contraria, con lo cual no puede ser atribuida esta última a la vibración de deformación Si-O.

Por lo que respecta a la banda situada a 461 cm^{-1} , la evolución que muestra es muy similar a la banda situada a 800 cm^{-1} . Por tanto esta banda es asignada a la vibración de flexión O-Si-O (53).

El aumento de intensidad mostrado por las bandas situadas a 800 y 461 cm^{-1} está correlacionado con la disminución presentada por la banda de 545 cm^{-1} . A medida que se trata térmicamente la muestra, esta banda disminuye en intensidad por ruptura de los anillos siloxano tetracoordinados para formar una estructura reticular tridimensional Si-O-Si.

Por último, la evolución de la banda situada a 408 cm^{-1} asignada por Sharma y col. (187) utilizando espectroscopía Raman, corresponde a la tensión simétrica Si-O-Si de tetraedros de SiO_4 hexacoordinados. La banda muestra un aumento en su intensidad hasta los 500°C, indicando que la formación de estas especies es predominante a temperaturas de tratamiento bajas. A partir de 500°C hasta 1000°C existe una disminución acusada de la intensidad, lo que es debido a la ruptura de los tetraedros de SiO_2 hexacoordinados.

IV.4.8.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA EN LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN DEL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

ZONAS DE ANÁLISIS: 4000-1900 cm⁻¹.

Mediante la deconvolución gaussiana de los espectros infrarrojos de las diferentes muestras en la zona de 4000-1900 cm⁻¹, se obtienen las siguientes bandas más importantes situadas a 3584, 3515, 3420, 3200, 3074 y 2814 cm⁻¹.

En la figura 204 se muestran las evoluciones de las bandas situadas a 3584, 3515 y 3420 cm⁻¹.

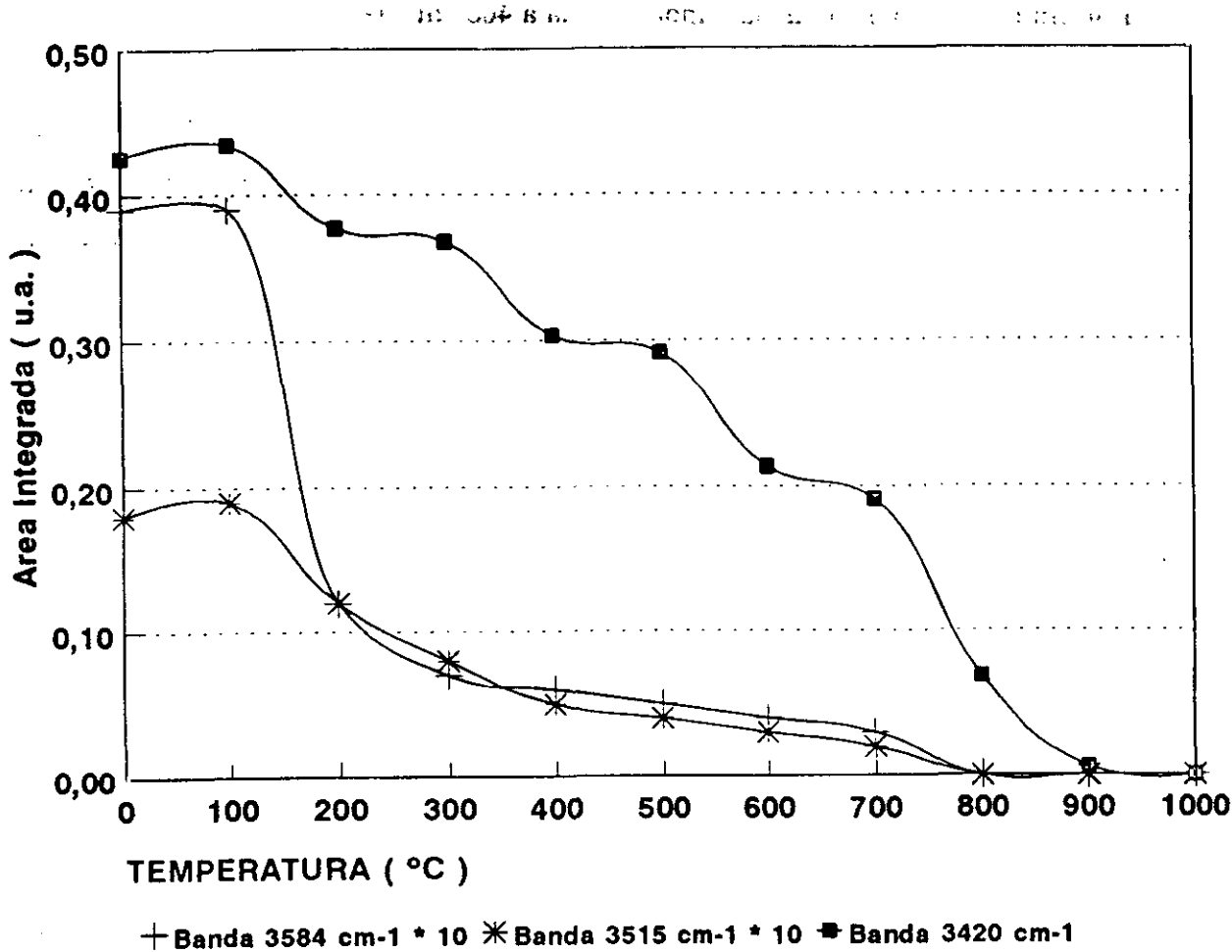
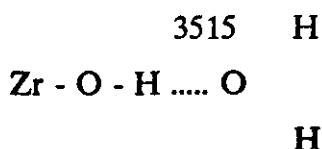


Figura 204.- Evolución de las bandas situadas a 3584, 3515 y 3420 cm⁻¹ correspondientes a la etapa de consolidación del precipitado de hidróxido de zirconio.

La banda situada a 3584 cm⁻¹ decrece muy rápidamente en el intervalo de temperaturas 100-300°C para luego disminuir lentamente hasta desaparecer a 800°C. Esta banda se asigna a la vibración de tensión OH de grupos Zr(OH)₄ unidos mediante puente de hidrógeno.

Esquemáticamente el rápido decrecimiento que ocurre es debido a la gran tensión generada por el enlace Zr-O de forma que el protón se encuentra más alejado que en el caso de la sílice. Por tanto, un pequeño incremento en la temperatura es lo suficiente como para romper el enlace por puente de hidrógeno. La lenta disminución posterior es atribuida a la eliminación de los grupos OH unidos a átomos de Zr.

La tendencia desarrollada por la banda situada a 3515 cm^{-1} , asignada a la vibración de especies $\text{Zr}(\text{OH})$ unidas mediante puente de hidrógeno a agua molecular es decir,



presenta una disminución más leve que la de la banda situada a 3584 cm^{-1} . Esto implica que la unión por puente de hidrógeno de los grupos OH al agua molecular es más fuerte que la unión por puente de hidrógeno entre dos grupos hidroxilo. Al igual que ocurría con la banda de 3584 cm^{-1} , la eliminación total ocurre a los 800°C , por tanto a esta temperatura el sólido se ha convertido totalmente en ZrO_2 .

La banda situada a 3420 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión de agua molecular, experimenta una disminución gradual desapareciendo la misma a 900°C . Esta eliminación tan lenta es consecuencia de la presencia del H_2O dentro de los poros de la muestra por lo que se necesita una alta temperatura para que pueda ser eliminada. También este hecho es debido a la eliminación de los grupos $\text{Zr}(\text{OH})$ unidos por puente de hidrógeno entre ellos o bien a moléculas de agua que por condensación forman enlaces Zr-O-Zr , generándose unas moléculas de agua, y si estos grupos se encuentran muy interiormente, la estructura del sólido se cierra generando el agua ocluida entre sus paredes.

En la figura 205 se muestran las bandas situadas a 3292 , 3200 , 3074 y 2814 cm^{-1} .

Las bandas situadas a 3292 y 3200 cm^{-1} son atribuidas al agua adsorbida en la muestra puesto que las mismas las presenta el KBr. Se observa como inicialmente la tendencia es a disminuir hasta los 300°C como consecuencia de la evaporación de H_2O . Posteriormente se observa un pequeño incremento en la intensidad debido a la reacción de condensación de grupos hidróxido generándose una molécula de agua que se queda en el interior o entre las partículas y poros. Sin embargo, ya a partir de 600°C la eliminación se hace muy rápida, prácticamente desapareciendo a los 900°C , al igual que ocurre con la banda situada a 3410 cm^{-1} .

La banda situada a 3074 cm⁻¹ mantiene su intensidad constante hasta los 500°C para luego decrecer de una forma menos acusada que la banda anterior, conservando una cierta intensidad incluso a 900°C. Por tanto, esto indica que la muestra obtenida posee poros de pequeño tamaño que impiden la evaporación del agua encerrada incluso a altas temperaturas.

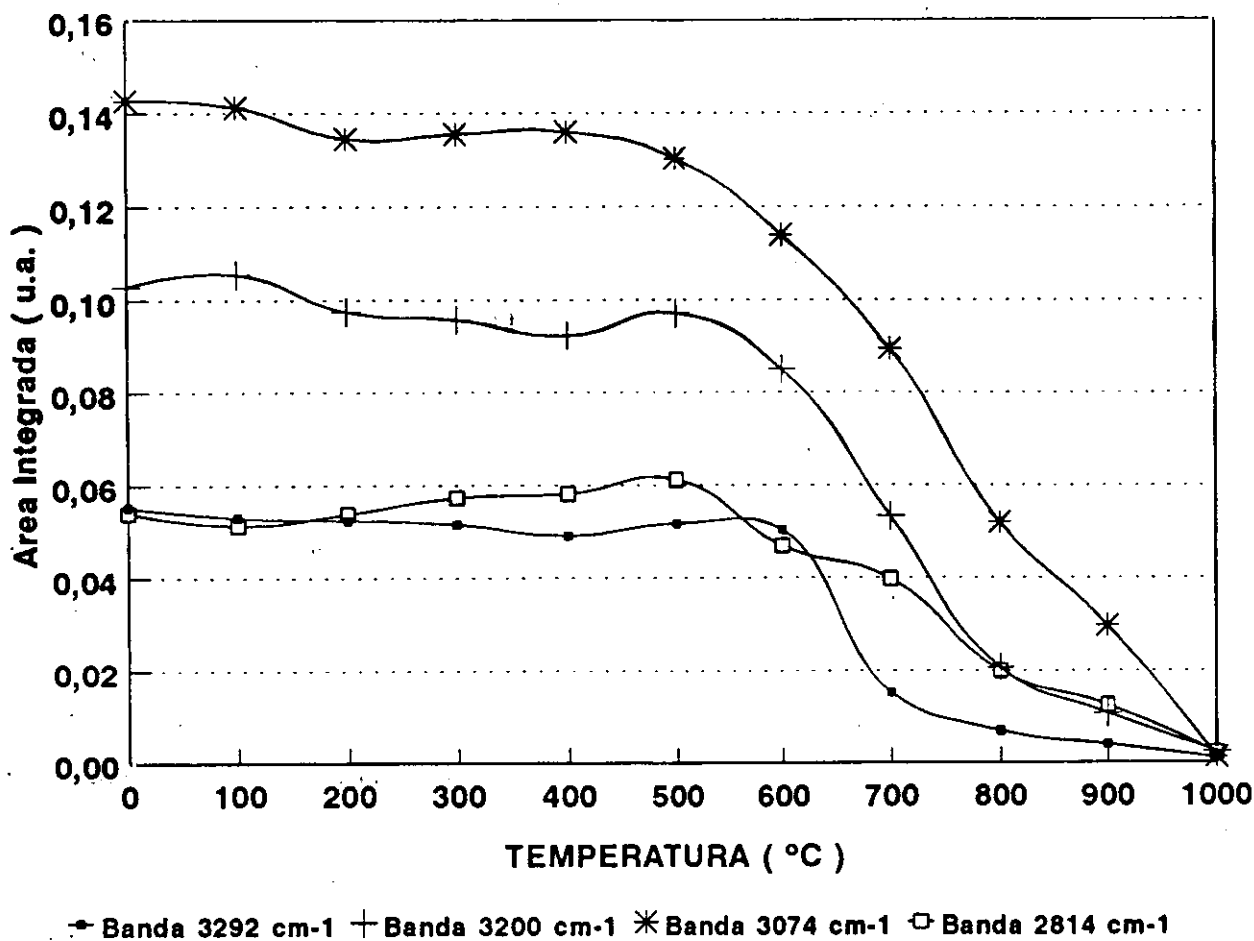
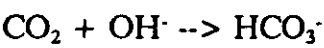


Figura 205.- Evolución de las bandas situadas a 3292, 3200, 3074 y 2814 cm⁻¹ correspondientes a la etapa de consolidación del precipitado de hidróxido de zirconio.

Probablemente, una de las bandas más interesantes es la situada a 2814 cm⁻¹. Esta banda es característica de los compuestos que contienen bicarbonato y es originada por la tensión C-O<-->H (159). Como se comentó en la discusión de los espectros infrarrojos este compuesto se forma por la adsorción de CO₂ atmosférico por parte del hidróxido de zirconio que actúa como catalizador según la reacción (186)



La tendencia que muestra esta banda es a mantener su intensidad hasta los 500°C para luego desaparecer a los 700°C. Sin embargo, el análisis de esta banda es un poco complejo

debido a la característica que posee la zircona de ser opaca a la radiación infrarroja en la zona de 4000-2000 cm^{-1} lo que hace difícil su estudio.

ZONA DE ANÁLISIS: 1900-1200 cm^{-1} .

En esta zona de análisis solamente ocurren dos vibraciones importantes. La primera de ellas es la correspondiente a la flexión del agua molecular situada a 1630 cm^{-1} y la segunda, que confirma lo comentado para la banda de 2814 cm^{-1} , es la aparición de una banda situada a 1550 cm^{-1} correspondiente a la formación de bicarbonatos por la adsorción de CO_2 .

En la figura 206 se muestra la tendencia desarrollada por estas bandas.

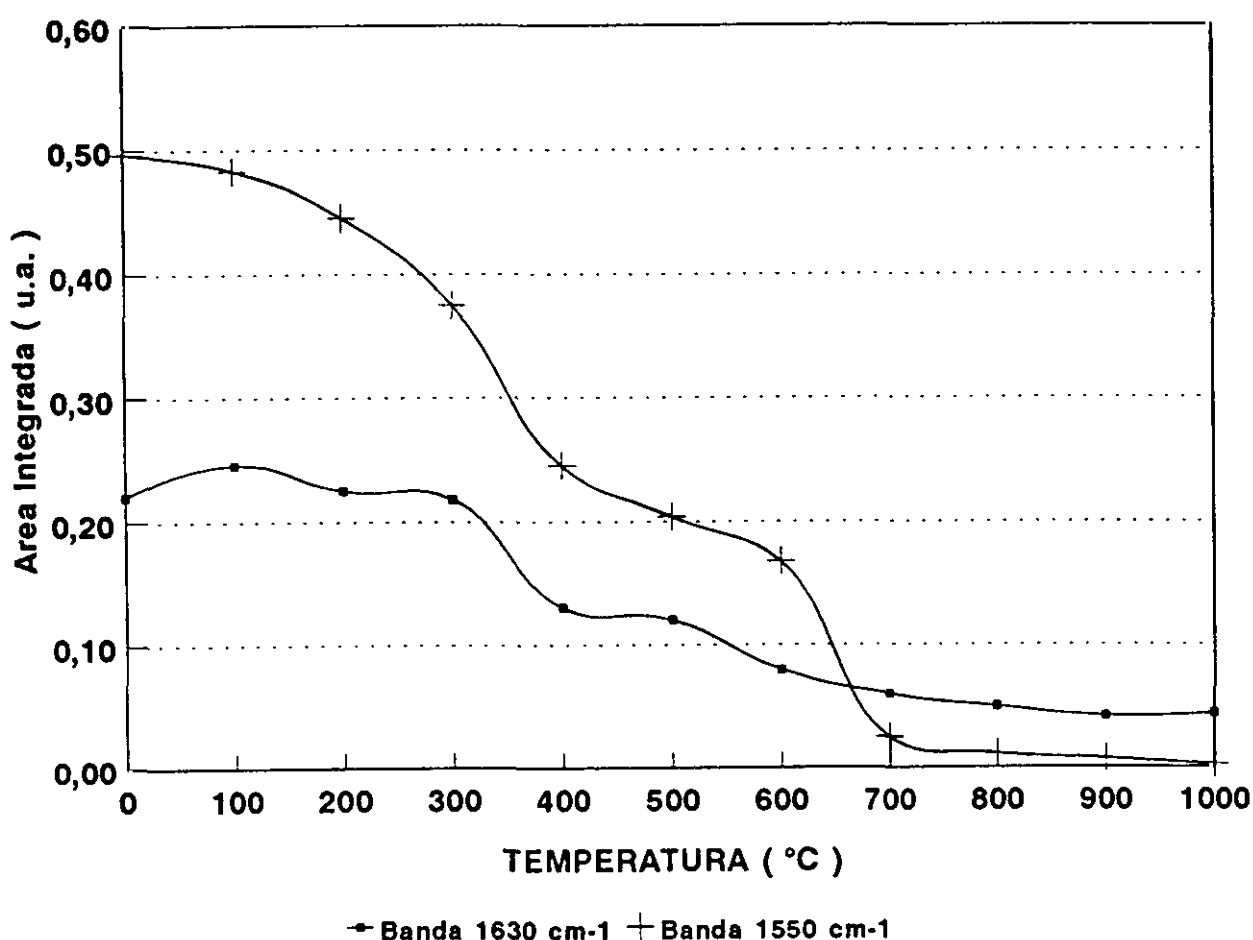


Figura 206.- Evolución de las bandas situadas a 1630 y 1550 cm^{-1} correspondientes a la etapa de consolidación del precipitado de hidróxido de zirconio.

La banda de 1630 cm^{-1} presenta una zona inicial hasta los 300 $^{\circ}\text{C}$ donde la banda mantiene constante su intensidad. Esto implica que no se pierde agua molecular de la muestra. Pero como sería lógico, a esta temperatura la eliminación sí se llevaría a cabo. Ahora bien,

como se observó en la banda situada a 3584 cm^{-1} correspondiente a la tensión O-H la disminución que presentaba hasta los 800°C era muy acusada. Esto está relacionado con el mantenimiento de dicha banda puesto que a medida que se van condensando los grupos Zr-OH se genera un molécula de agua que, si se encuentra en el interior de los poros, es difícil que salga y por tanto producirá absorción en el espectro infrarrojo. A causa de este hecho, existe un cierto equilibrio entre el agua que se evapora con el que se genera, lo que implica que esta banda no disminuya en intensidad para las temperaturas de tratamiento más bajas. A partir de 300°C este decrecimiento se hace más acusado, pero sin llegar a ser drástico, como consecuencia de la eliminación paulatina de los grupos Zr-OH. Esta banda no se anula debido a la existencia de dicha banda en el KBr.

En la banda situada a 1550 cm^{-1} , correspondiente a la presencia de bicarbonato de zirconio en la muestra, se observa como la disminución en intensidad es muy acusada desapareciendo la misma a 600°C .

ZONA DE ANÁLISIS: $1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

La zona de análisis comprendida entre los 1200 y 400 cm^{-1} es la zona más importante del espectro por dos motivos fundamentales. El primero de ellos es debido a que en esta zona es donde se encuentran las vibraciones de tensión simétrica Zr-O y Zr-O-Zr y el segundo, y probablemente más importante, es porque a medida que aumenta el tratamiento térmico se produce un cambio de fase en la muestra, de forma que según sea la temperatura de tratamiento existe fase amorfa, tetragonal y/o monoclinica, y por lo tanto cada una de ellas presenta un diferente espectro infrarrojo.

En la deconvolución gaussiana del espectro infrarrojo de las diferentes muestras obtenidas a partir de la hidrólisis del TPOZ mediante tratamiento térmico, se obtienen las siguientes bandas más importantes: 850 , 730 , 656 , 578 , 497 , 449 y 408 cm^{-1} .

En la figura 207 se muestran las tendencias correspondientes a las bandas situadas a 850 , 730 , 656 y 578 cm^{-1} .

La banda situada a 850 cm^{-1} muestra una perfecta analogía a la banda situada a 3515 cm^{-1} y, al igual que sucedía en la sílice, es atribuida a la vibración de tensión $\text{Zr} \leftrightarrow \text{OH}$ unida por enlace de hidrógeno a agua molecular. La disminución de la banda es en un primer momento bastante rápida hasta aproximadamente los 300°C , para luego tener lugar un decrecimiento más suave desapareciendo la banda a 800°C , igual que ocurría con la de 3515 cm^{-1} . Por tanto, los grupos OH unidos a átomos de zirconio se mantienen hasta esta alta temperatura.

Según Phillipi y Mazdiyasni (81) la principal característica de la transformación de la zircona tetragonal a monoclinica conlleva un incremento en el número y nitidez de las bandas siendo característica de la zircona monoclinica la banda situada a 730 cm^{-1} . En la misma figura se muestra la evolución de esta banda, donde se advierte como, incluso a bajas temperaturas, se encuentra presente en la muestra. Sin embargo, no aparece en el espectro infrarrojo sin deconvolucionar, por la presencia de otras bandas correspondientes a la zircona amorfa de mayor intensidad que ella. Su representación gráfica informa que la intensidad de la banda se mantiene constante hasta los 700°C para luego experimentar un rápido crecimiento hasta la temperatura final de tratamiento.

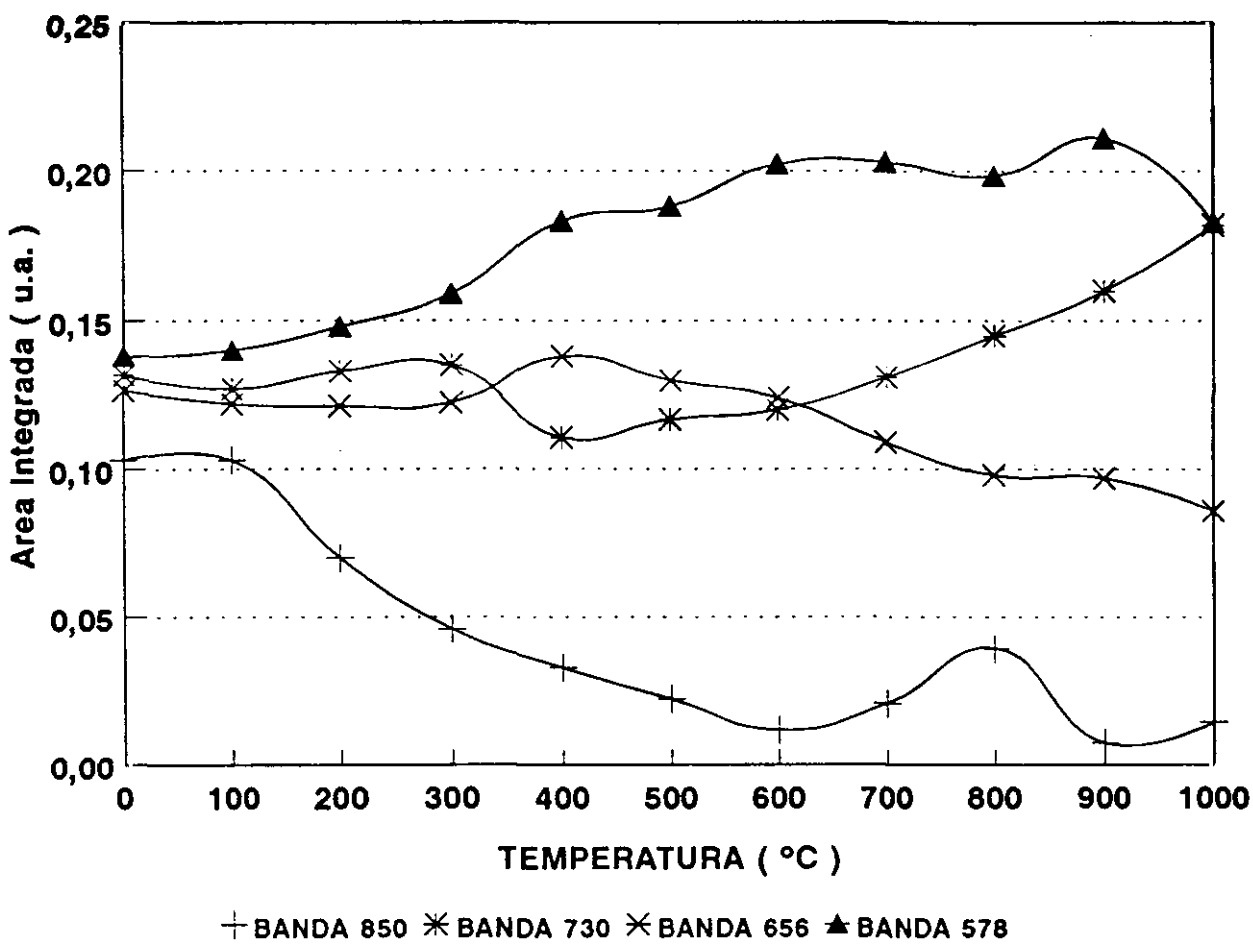


Figura 207.- Evolución de las bandas situadas a 850, 730, 656 y 578 cm^{-1} correspondientes a la etapa de consolidación del precipitado de hidróxido de zirconio.

La evolución de la banda situada a 656 cm^{-1} , presenta una estabilización hasta los 300°C, seguido de un ligero aumento hasta los 400°C para luego disminuir, paulatinamente, hasta los 1000°C sin llegar a desaparecer. Esta banda es atribuida a zircona amorfa puesto que esta fase desaparece con la temperatura de tratamiento para convertirse en tetragonal. La no

desaparición de la banda indica, como lo anteriormente expuesto, que en la fase amorfa no se transforma totalmente en tetragonal.

La banda situada a 578 cm^{-1} muestra una tendencia a aumentar progresivamente a partir de la temperatura inicial, aumento que se hace más acusado entre 300 y 600°C , para luego mantenerse constante hasta los 900°C y posteriormente disminuir. Por tanto, esta banda posee todas las características de ser la correspondiente a la zircona tetragonal puesto que a 300°C , por el difractograma de Rayos X, se observa la transformación de zircona amorfa en tetragonal, aumentando la nitidez de los picos. A medida que aumenta la temperatura y entre 900 y 1000°C , se obtiene un cambio de estructura para pasar de tetragonal a monoclinica, cambio que coincide con el decrecimiento hallado en la deconvolución gaussiana.

En la figura 208 se presentan la tendencias de las bandas situadas a 497 , 449 y 408 cm^{-1} .

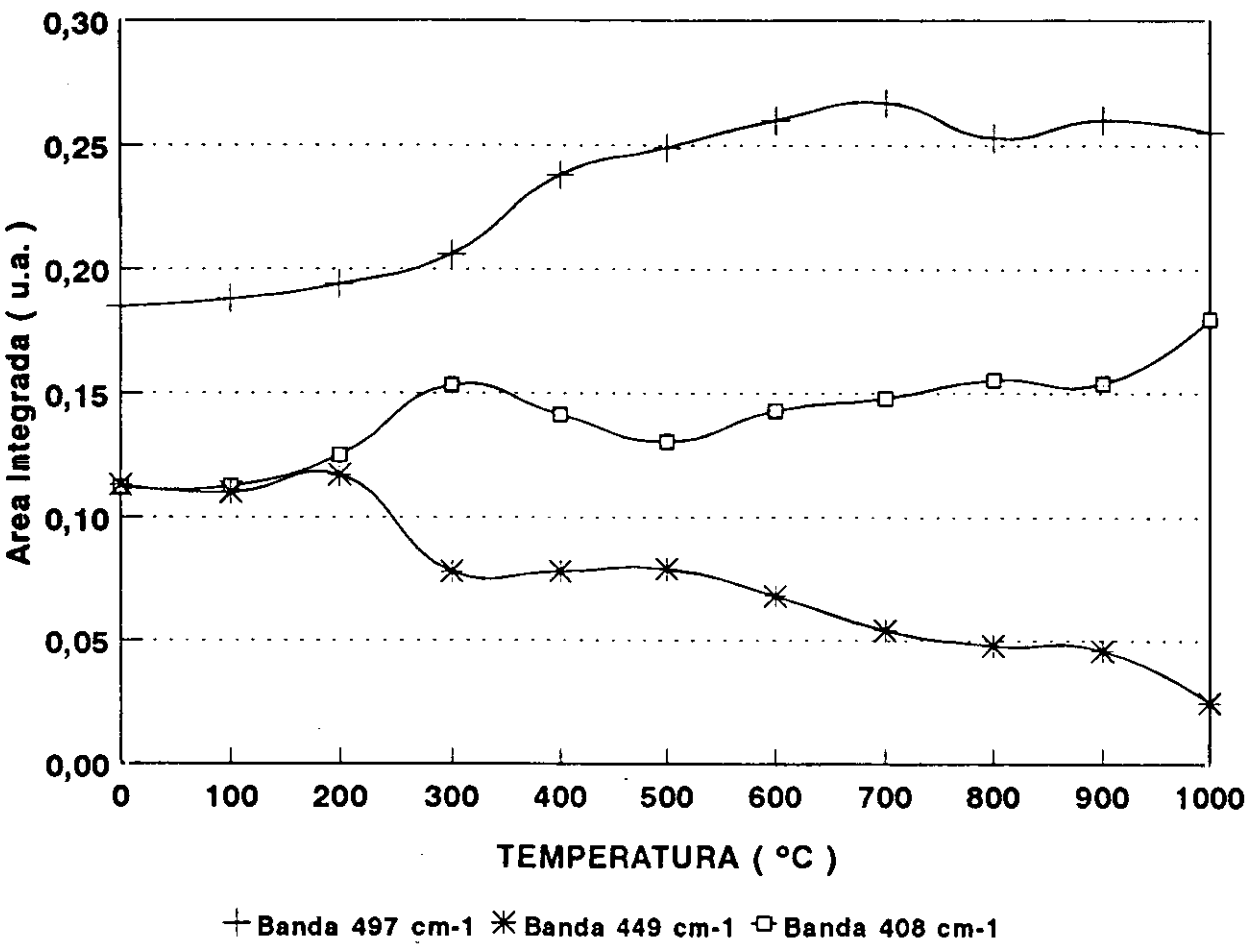


Figura 208.- Evolución de las bandas situadas a 497 , 449 y 408 cm^{-1} correspondientes a la etapa de consolidación del precipitado de hidróxido de zirconio.

La banda situada a 497 cm^{-1} existe en la muestra original, es decir, la zircona amorfa y es la de mayor intensidad. Sin embargo, el desarrollo experimentado por esta banda es muy análogo al presentado para la banda anterior. Por tanto, es de esperar que esta banda sea

también de zircona tetragonal. De todas formas, la banda situada a 495 cm^{-1} es asignada a la formación de estructuras Zr-O-Zr por la condensación de los grupos hidroxilo (157). Como ocurría con la banda situada a 850 cm^{-1} , atribuida a los modos vibracionales $\text{Zr} \leftrightarrow \text{OH}$, la banda aumenta en intensidad hasta los 800°C para luego mantenerse constante, hecho que es contrario a lo que ocurría para la banda de 800 cm^{-1} , es decir, la desaparición de los grupos OH a esta misma temperatura. Por lo tanto esta banda es asignada a la formación de enlaces Zr-O-Zr por condensación de grupos hidroxilo.

La banda situada a 449 cm^{-1} , es en la que se observa una mejor evolución. Puede apreciarse como la intensidad de la citada banda va decreciendo paulatinamente hasta la temperatura final de tratamiento. Por tanto, la asignación de esta banda es muy clara y se corresponde con la zircona amorfa en su totalidad. El hecho de que no se anule indica todavía la presencia de una pequeña cantidad de zircona amorfa en la muestra tratada a 1000°C .

Y por último, la banda situada a 408 cm^{-1} parece ser la contribución de dos especies, la zircona tetragonal y la monoclinica. La contribución de la primera es atribuida al aumento inicial en la intensidad de la banda y la contribución de la segunda es asignada al aumento que aparece a partir de los 900°C . Se observa como a partir de 700°C el crecimiento de la banda se hace menor, e incluso tiende a disminuir entre 800 y 900°C , lo que supone la desaparición de esta fase. Probablemente esta disminución no es tan acusada como debería ocurrir lo que es debido a la contribución de la fase de zircona monoclinica en el espectro infrarrojo.

IV.4.9.- ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA ETAPA DE CONSOLIDACIÓN DE GELES DE DIFERENTES RELACIONES MOLARES SÍLICE/ZIRCONA.

La importancia de la deconvolución gaussiana en vidrios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ radica en la posibilidad de determinar en que zona del espectro infrarrojo vibran los enlaces Si-O-Zr. Según se había visto anteriormente, Nogami (70) indicó que la presencia de enlaces Si-O-Zr no se encontraban en la zona de 1000 cm^{-1} , mientras que Lin y Jijian (87) indicaban que estos se producían alrededor de 1010 cm^{-1} . Por otra parte, Bobkova y col. (74) no observaban la formación de estos enlaces en vidrios obtenidos por fusión.

Recordar que para todas las relaciones molares excepto la compuesta únicamente por ZrO_2 , obtenida a partir de TPOZ, fueron líquidos con una cierta viscosidad que, con el tiempo, evolucionaron a geles y por tanto es de esperar la formación de los anteriormente mencionados enlaces Si-O-Zr.

Al igual que lo hecho hasta ahora, las deconvoluciones se volverán a dividir en tres intervalos espectrales. El primero, entre $4000\text{ y }2400\text{ cm}^{-1}$ para poder observar el fenómeno de la pérdida de agua así como la condensación de los grupos Zr-OH y Si-OH, el segundo, entre $2000\text{ y }700\text{ cm}^{-1}$, donde tienen lugar la formación de enlaces Si-O-Si para geles de sílice, no existiendo ninguna banda para el zirconio, y el tercero, comprendida entre los $700\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$, donde se producen las vibraciones de flexión O-Si-O y las tensiones Zr-O-Zr.

ZONA DE ANÁLISIS: $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$.

En la figura 209 se presenta la banda asociada a la existencia de grupos OH libres.

La presencia de estos grupos generalmente produce una banda nítida de una pequeña anchura y muy intensa, en compuestos que la poseen, como por ejemplo, los compuestos laminados: caolinita, moscovita, etc.. Ahora bien, estos grupos generalmente se encuentran uniendo diferentes láminas con lo cual es posible detectarlos de una forma clara. En el caso de los geles es totalmente diferente. Cuando se obtiene un gel seco éste está formando por una gran cantidad de poros que se van cerrando a medida que aumenta el tratamiento térmico. Por tanto, es posible el encontrar grupos Si-OH libres en el interior de los poros si estos son de pequeño tamaño, lo suficiente como para no contener ninguna molécula de agua, que se una a ellos mediante puente de hidrógeno, o bien, si la contienen, que existan más grupos OH que moléculas de agua. De esta forma es posible explicar la aparición de esta banda. El hecho de que no se presente muy intensa y nítida está ocasionado por un cierto impedimento a la vibración.

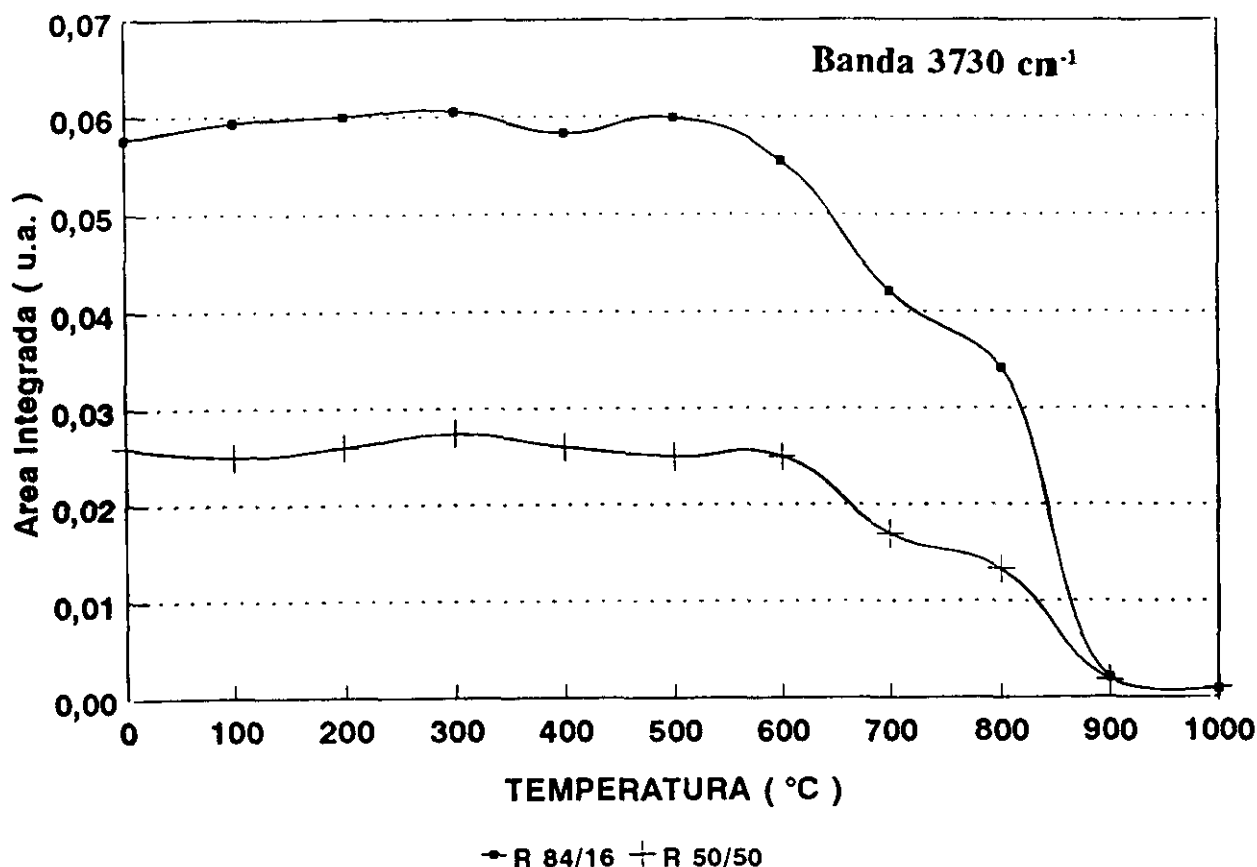


Figura 209.- Evolución de la banda situada a 3730 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Según se observa en esta figura, la mayor intensidad se corresponde con la relación de mayor contenido en SiO₂, no apareciendo en la relación de mayor contenido en zirconio. Por tanto, esta banda es atribuida únicamente a la vibración de especies Si-OH libres. La no aparición de esta vibración en las relaciones de alto contenido en ZrO₂ puede ser debido a dos causas. La primera de ellas es consecuencia de la alta velocidad de hidrólisis del TPOZ que genera partículas de Zr(OH)₄ o bien ZrO(OH)₂ n H₂O (147), encontrándose todas ellas entrelazadas mediante puentes de hidrógeno o bien unidas a moléculas de agua, de forma que la vibración no existe o es muy pequeña, y la segunda causa es que estos grupos no vibren en esta zona.

La evolución de la banda para la composición 84/16 muestra como los grupos Si-OH se mantienen prácticamente constantes hasta una temperatura de 600°C, a partir de la cual **descienden drásticamente, eliminándose a 900°C. La misma tendencia sigue esta banda, en el caso de la relación 50/50.** Esto indica que los grupos Si-OH son muy estables debido, probablemente, a que la mayoría de ellos se encuentran en el interior de la estructura reticular,

de forma que se necesita una gran cantidad de energía para poder eliminarlos. Esta eliminación se consigue mediante la condensación de estos grupos y debido a que se encuentran en las paredes de los poros, hasta que dichos poros no se contraigan de una forma considerable, estos grupos no pueden reaccionar con los vecinales y por lo tanto no se produce la condensación. Esto se comentará más adelante al hablar de la superficie específica de la muestra, ya que ésta disminuye considerablemente entre 700 y 1000°C.

En la figura 210 se muestra la evolución de la banda situada a 3636 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de tensión de grupos O-H unidos por puente de hidrógeno a otros grupos OH vecinales.

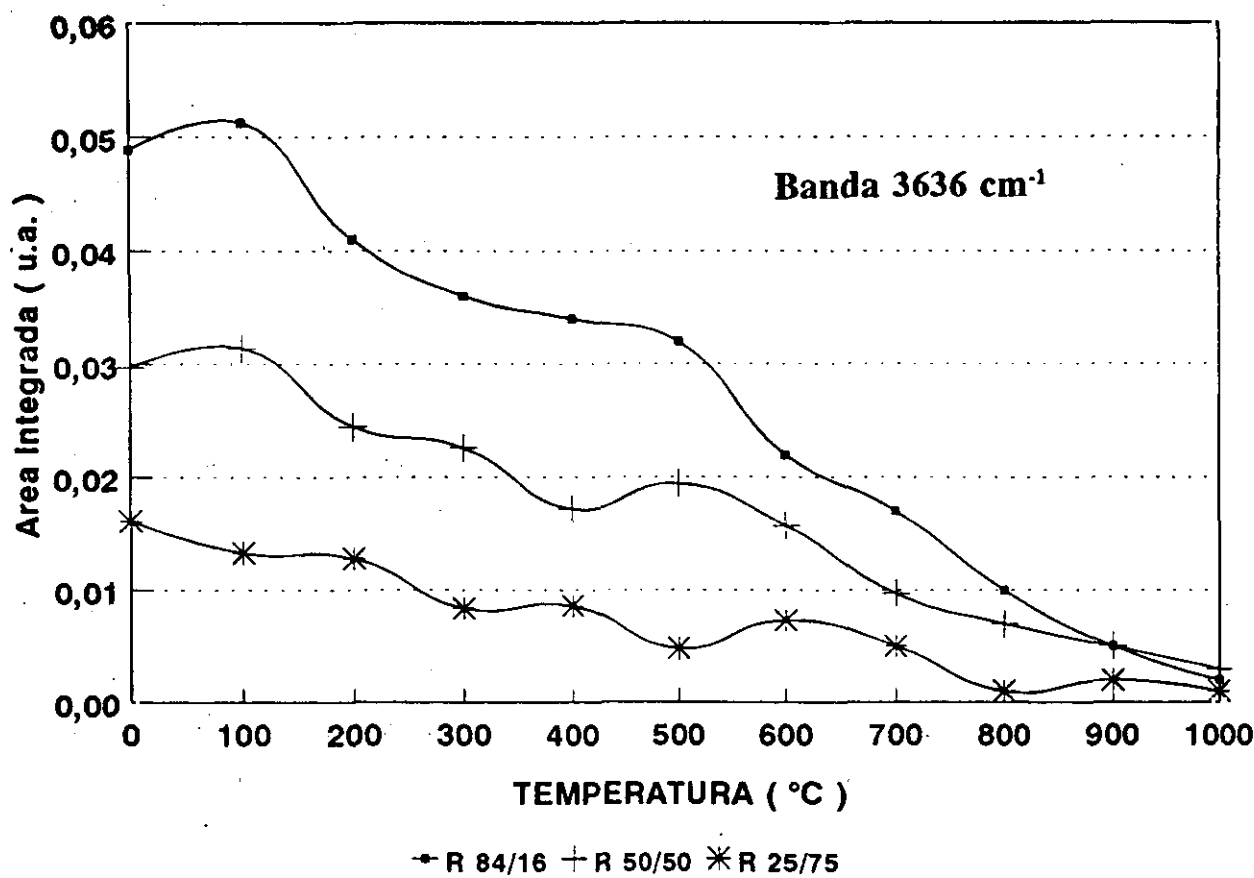


Figura 210.- Evolución de la banda situada a 3636 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Como puede observarse, el hábito de las curvas para todas las relaciones molares es el mismo, es decir, una gran disminución de la intensidad de las bandas a medida que aumenta el tratamiento térmico. Por tanto, puede decirse que el enlace de hidrógeno existente entre los diferentes grupos OH es débil. Se advierte también, que a medida que aumenta el contenido en zirconio, la pendiente de la representación, hasta los 700°C se hace más acusada. Por tanto,

es posible decir que los enlaces Si-OH unidos por puente de hidrógeno a otros grupos Si-OH o bien a Zr-OH, son más fuertes que los enlaces Zr-OH. La pérdida total de estos enlaces se produce prácticamente a la misma temperatura que tenía lugar la eliminación de los grupos Si-OH.

En la figura 211 se muestra la evolución presentada por la banda situada a 3545 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión O-H de grupos Si-OH y Zr-OH unidos a agua molecular.

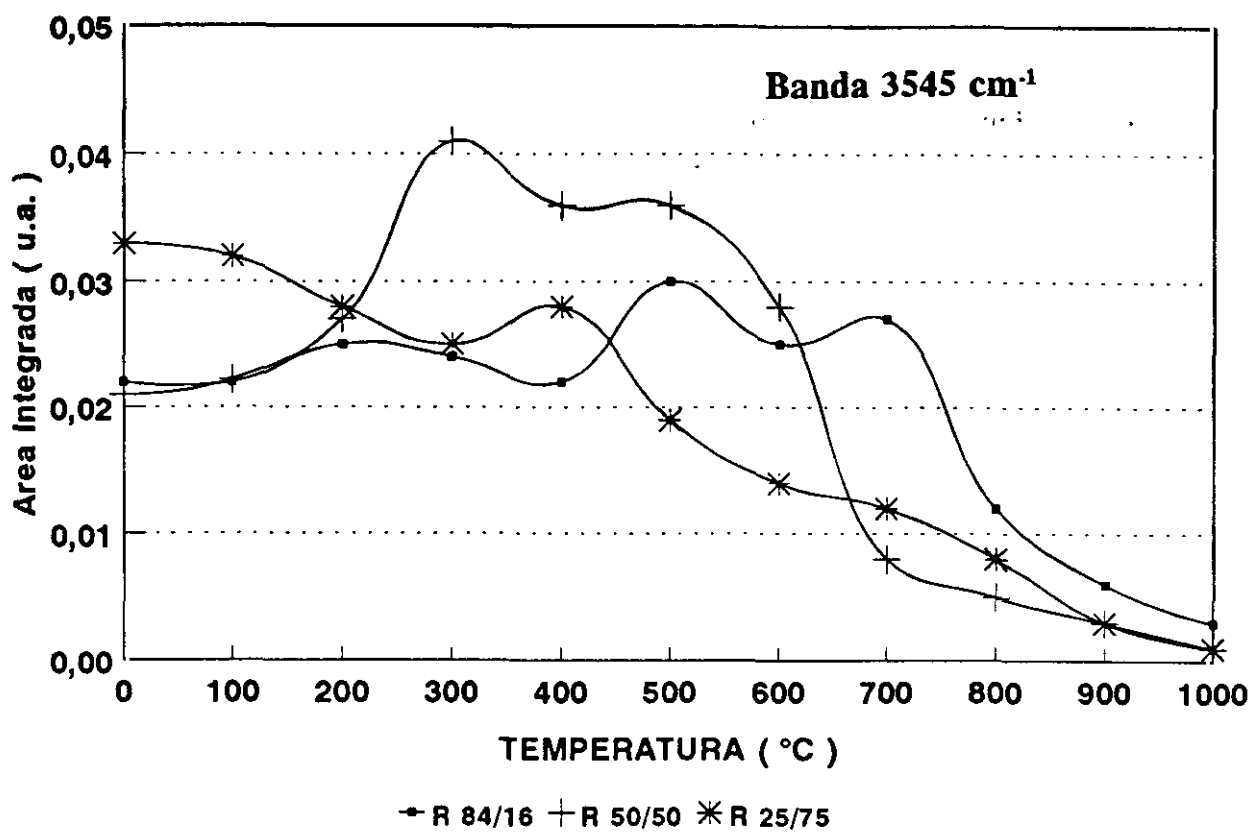


Figura 211.- Evolución de la banda situada a 3545 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Como puede observarse, para la relación 84/16, esta banda mantiene prácticamente su intensidad hasta los 700°C para luego decrecer rápidamente hasta anularse al final del tratamiento térmico implicando que los grupos Si-OH unidos a moléculas de agua son bastante estables o bien que se encuentran en el interior de la estructura base de sílice, con lo cual están muy impedidos. Por su parte, la relación 50/50 presenta tres comportamientos bien diferenciados. El primero de ellos, hasta los 300°C, donde la intensidad de la banda aumenta continuamente. En los espectros infrarrojos se observaba como existían unas bandas de pequeña

intensidad por debajo de los 3000 cm^{-1} correspondientes a las tensiones C-H que bien podían proceder de alcoholes residuales o bien de TEOS sin hidrolizar. Todo parece indicar que es debido a esta última causa, es decir, que durante la etapa de secado no se ha hidrolizado totalmente el TEOS, finalizando durante esta última etapa, de forma que esta hidrólisis produce la formación de nuevos grupos Si-OH que se unen a moléculas de agua por puente de hidrógeno. Posteriormente, entre 300°C y 500°C , se observa una cierta estabilización de la banda indicando que el TEOS ya se ha hidrolizado totalmente no generando nuevos grupos Si-OH.

A partir de los 500°C y hasta el final del tratamiento térmico se observa un decrecimiento bastante acusado debido a la eliminación tanto de los grupos Si-OH como Zr-OH debido a la condensación.

La relación 25/75 presenta un comportamiento decreciente desde el comienzo de la etapa de consolidación, si bien, este decrecimiento se hace más acusado a partir de los 400°C . En esta relación, los grupos que existen principalmente son los Zr-OH y, como se comentó en los registros DSC, la pérdida del agua de coordinación unida a estos grupos comenzaba aproximadamente a esta temperatura y de ahí su alta disminución. Al igual que sucedía en las otras relaciones, la eliminación del agua unida a grupos Si-OH o Zr-OH se produce prácticamente al finalizar el tratamiento térmico.

En la figura 212 se muestra el hábito de la banda situada a 3430 cm^{-1} .

En la relación 84/16 la banda disminuye lentamente hasta una temperatura de 500°C para luego disminuir bruscamente, mientras que, para las relaciones 50/50 y 25/75 la tendencia prácticamente la misma, es decir, disminuir constantemente desde el principio del tratamiento térmico. Esto implica que dicha banda corresponde a agua, puesto que el compuesto de más fácil hidrólisis es el TPOZ, que forma un precipitado blanco. Las moléculas de agua se encuentran rodeando a las partículas de Zr-OH principalmente, de ahí su decrecimiento paulatino, mientras que para la composición 84/16, las moléculas de agua se encuentran en el interior de la red y por tanto es necesaria una mayor temperatura para su eliminación.

En la relación 50/50 se contemplan tres tendencias muy claras. La primera de ellas está comprendida hasta los 300°C y es asignada a la pérdida de agua por parte, únicamente, de los grupos Zr-OH. Entre 300 y 600°C el área relativa de la banda decrece lentamente, es decir, depende exclusivamente de los grupos Si-OH o mejor dicho, de la red formada por la sílice en la cual el agua se encuentra en su interior y por último, la tercera tendencia es a disminuir acusadamente a partir de los 600°C lo que es debido a la condensación que tiene lugar en los poros o cavidades, con la consiguiente eliminación de H_2O . Si se comparan estas bandas con las de la sílice y zircona, respectivamente se observa como el comportamiento de estas bandas es

intermedio al de sus compuestos puros. Por tanto, la evolución viene estrechamente marcada por la relación molar de cada componente.

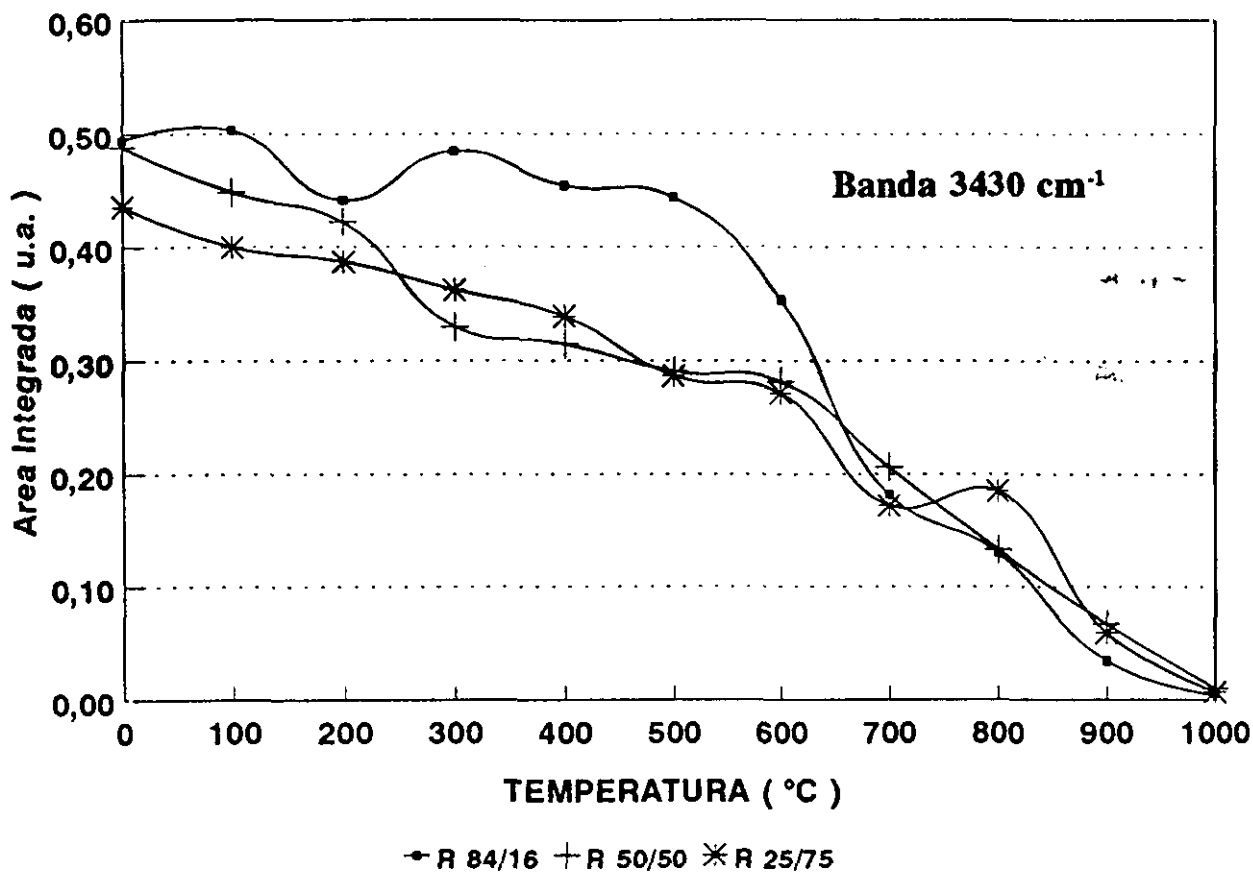


Figura 212.- Evolución de la banda situada a 3430 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

En la figura 213 se muestra la evolución correspondiente a la banda situada a 3244 cm⁻¹ correspondiente a agua unida mediante puente de hidrógeno con ella misma.

La banda situada a 3244 cm⁻¹ presenta, para las tres relaciones estudiadas, una tendencia inicial muy similar observándose como decrece paulatinamente hasta la temperatura de 500°C, si bien, este decrecimiento es más acusado para la relación 84/16. A partir de los 500°C es donde se observa un comportamiento diferente. Para la relación 84/16, el decrecimiento sigue siendo moderado y únicamente a partir de los 800°C es cuando se hace pronunciado. Esto es debido a que la estructura base está formada por sílice originando una estructura reticular bastante fuerte.

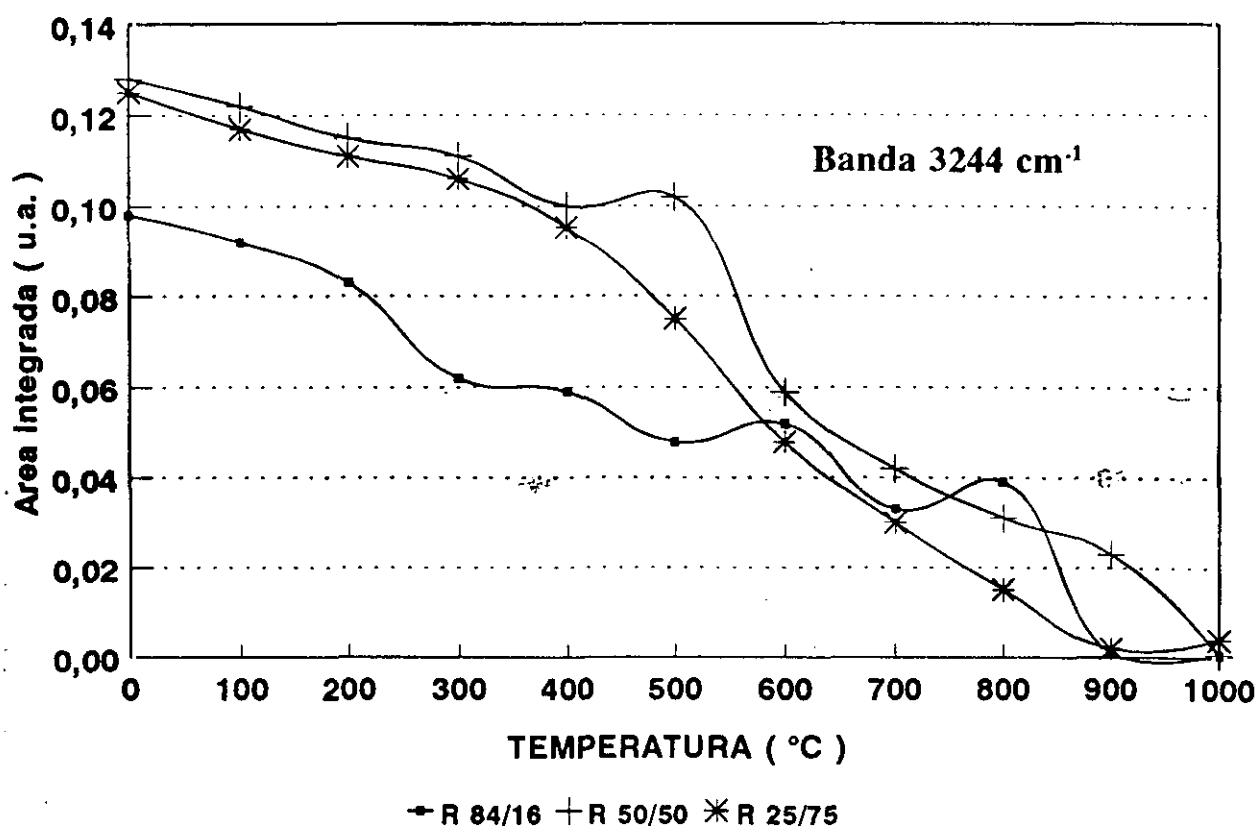


Figura 213.- Evolución de la banda situada a 3244 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Sin embargo, para las relaciones 50/50 y 25/75, al haber un mayor contenido en hidróxido de zirconio, la pérdida de este tipo de agua está menos impedida, es más fácil. Por este motivo, al haber un mayor contenido en hidróxido de zirconio en la relación 25/75 que en la relación 50/50, esta disminución se hace más acusada.

En la figura 214 se muestra la evolución de la banda situada a 3101 cm⁻¹ correspondiente al agua condensada capilarmente.

La evolución que muestra esta banda es bastante diferente para cada una de las composiciones. Para la relación 84/16 la intensidad de la banda disminuye desde el primer momento, a partir de 100°C, mientras que para la relación 50/50 esta banda comienza a disminuir a partir de los 500°C y en la relación 25/75 a partir de los 700°C. Este comportamiento tan diferente se atribuye al diferente tipo de poros presentes en la muestra. Así, puede decirse que los poros que forman la muestra de relación 84/16 son poros de gran tamaño puesto que la disminución del área es paulatina.

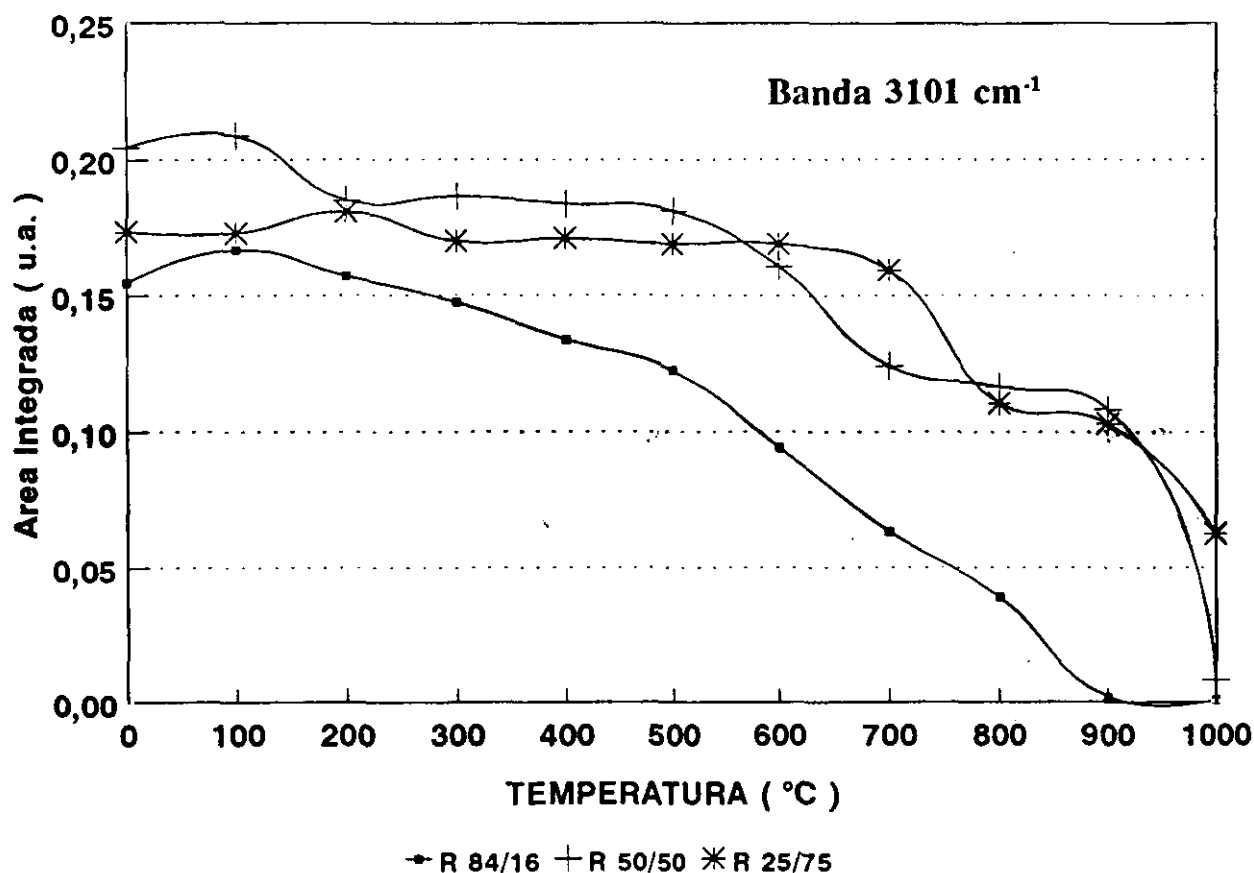


Figura 214.- Evolución de la banda situada a 3101 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

En la relación 50/50 estos poros son de menor tamaño puesto que la eliminación del agua condensada capilarmente comienza a mayor temperatura, pero mayores que los correspondientes a la relación 25/75, donde se necesitan temperaturas mayores de 700°C para poder eliminar dicha agua. En definitiva, parece ser que tanto las contribuciones de la microporosidad como de la superficie específica son las que controlan la evolución de la banda atribuida al agua condensada capilarmente.

Y por último, se muestra la variación de la banda situada a 2841 cm⁻¹, figura 215, correspondiente a la vibración de tensión O-H del bicarbonato.

Como se comentó en la interpretación de los espectros infrarrojos del ZrO₂, este compuesto se origina a partir de la adsorción, por parte del gel de zirconio de CO₂ ambiental, formándose bicarbonato de zirconio. Debido a que para la relación 84/16 la cantidad de zirconio presente en el medio es muy pequeña, no se produce la formación de este compuesto, o si se produce es en mínima cantidad, no siendo detectado por la espectroscopía infrarroja. Ahora bien, para la relación 50/50 ya tiene lugar la formación del citado compuesto y en mayor

cantidad para la relación 25/75. El desarrollo experimentado por dicha banda para las relaciones 50/50 y 25/75 es muy similar, observándose como se mantiene constante prácticamente hasta los 400°C, para luego disminuir rápidamente hasta su completa eliminación. Por tanto, la estabilidad de este compuesto es alta, si bien es cierto que se necesita un pequeño intervalo de temperaturas para su descomposición.

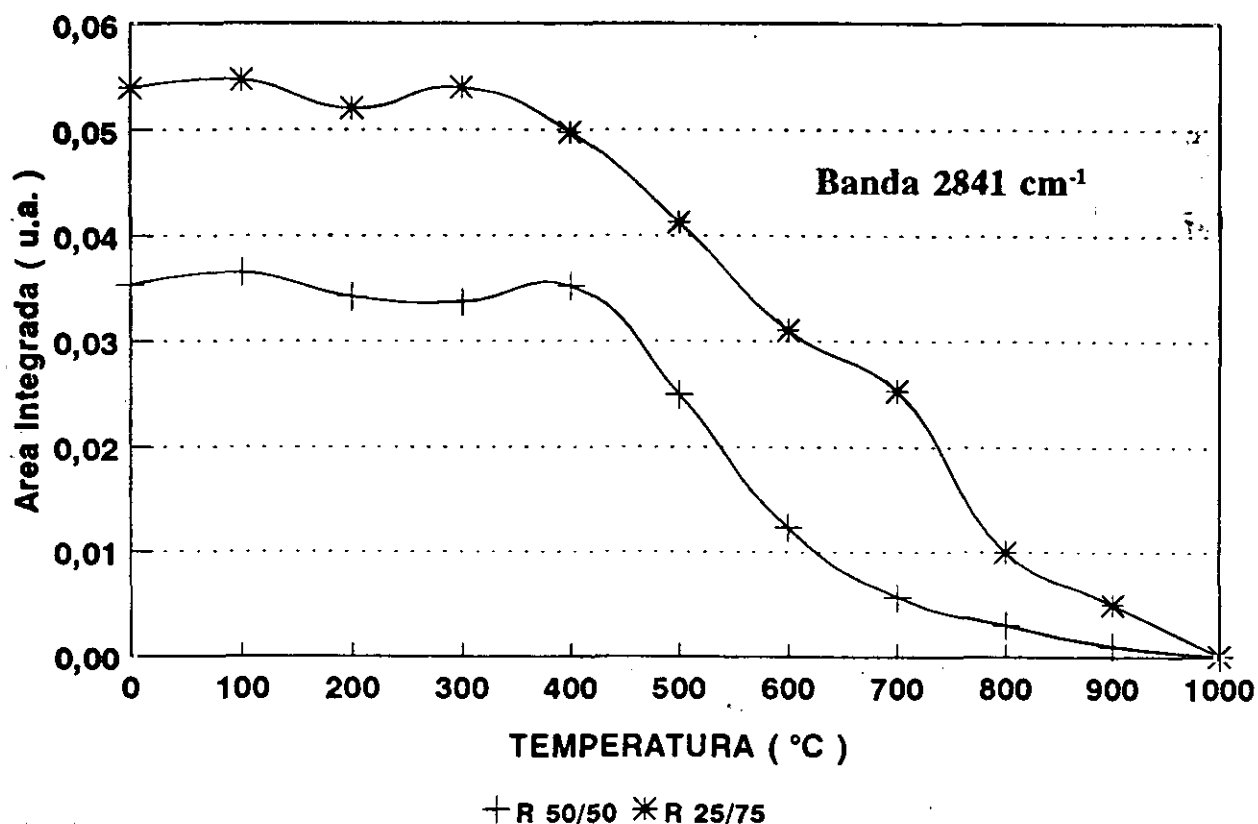


Figura 215.- Evolución de la banda situada a 2841 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

ZONA DE ANÁLISIS: 2000-700 cm⁻¹.

En la zona comprendida en el rango de frecuencias de 2000-700 cm⁻¹ se encuentran las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-O-Si así como las correspondientes a Si-O-Zr, así como la vibración producida por el agua molecular situada a 1630 cm⁻¹. En la figura 216 se presenta la evolución mostrada por la banda correspondiente al agua molecular.

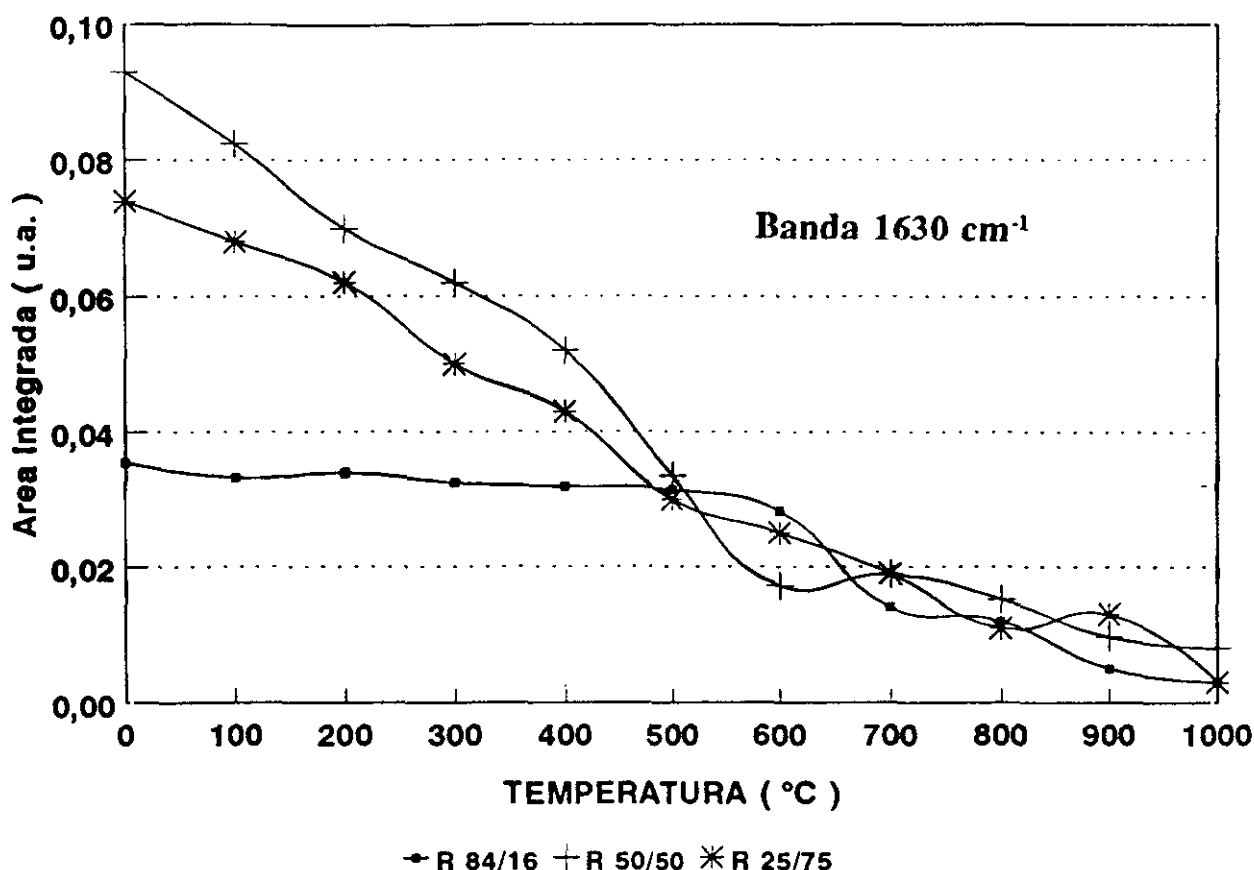


Figura 216.- Evolución de la banda situada a 1630 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

En la relación 84/16 se observa como la intensidad de la banda disminuye de forma progresiva hasta los 700°C y a partir de dicha temperatura se estabiliza. Por tanto, a 700°C la totalidad del agua generada por la condensación de los grupos Si-OH y Zr-OH, así como la que se encuentra en el interior de los poros se ha eliminado. Tanto para la relación 50/50 como para la relación 25/75 la tendencia de la banda es muy distinta a la de al relación 84/16. Todo parece indicar que la pérdida se produce de forma escalonada. Hasta los 200°C la eliminación se hace acusada, debido a la pérdida de agua que se encuentra adsorbida sobre la superficie de la muestra. Entre los 200 y 300°C existe una pequeña estabilización para luego decaer nuevamente de forma acusada hasta los 700°C, temperatura a partir de la cual la intensidad de la banda se estabiliza, es decir, ya se ha eliminado totalmente dicha agua molecular. Sin embargo, la **pendiente que puede observarse es más acusada para la relación 25/75 que para la 50/50.** Esto es consecuencia del mayor contenido en ZrO₂ puesto que como se comentó en la hidrólisis, se forma un producto de composición ZrO(OH)₂ n H₂O y al haber más ZrO₂ aparece una mayor

cantidad de agua de hidratación, $n\text{-H}_2\text{O}$, siendo ahora la pérdida mayor y por tanto la pendiente. La zona de estabilización que ocurre entre los 200-400°C es debida a que dicho intervalo de temperaturas no es suficiente como para poder eliminar el agua así como la que se encuentra en el interior de los poros.

En la figura 217 se presenta la tendencia mostrada por la banda correspondiente a la vibración Si-O-Si, componente LO.

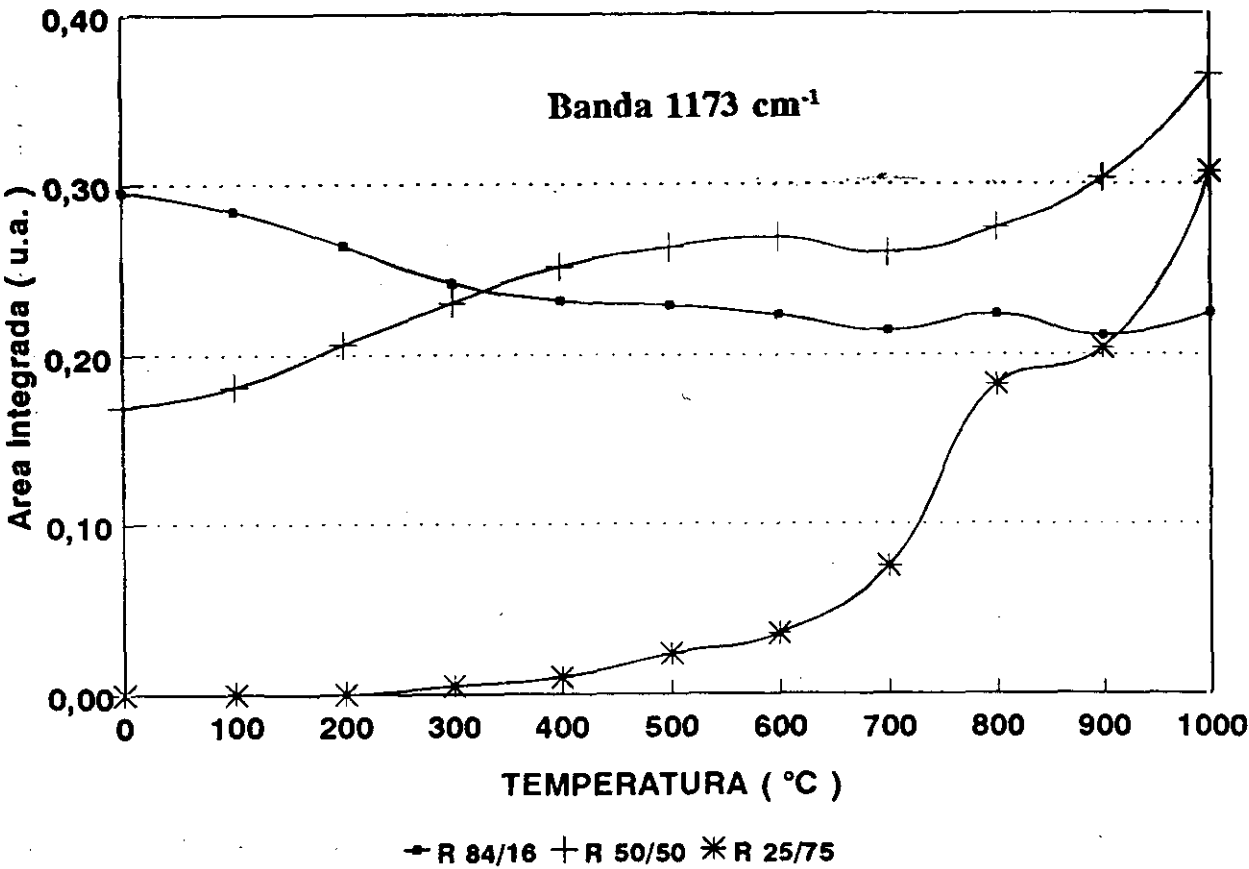


Figura 217.- Evolución de la banda situada a 1173 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

La evolución que muestra esta banda es totalmente diferente para cada composición. Para la relación 84/16 la intensidad de la banda decrece ligeramente hasta los 300°C para luego mantenerse constante hasta el final del tratamiento térmico. Al aumentar el contenido en zircona, relación 50/50, el desarrollo que experimenta es creciente desde los primeros momentos del tratamiento térmico, teniendo lugar un mayor incremento entre 800 y 1000°C. En la relación 25/75 la citada banda no existe hasta los 400°C aumentando en intensidad drásticamente hasta los 1000°C. Es importante también observar que esta banda se desplaza hacia mayores frecuencias a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Para la relación 84/16 este

desplazamiento es de 30 cm^{-1} , para la relación 50/50 es de 60 cm^{-1} . Sin embargo, para la relación 25/75 no es posible calcularlo desde el principio debido a la ausencia de esta banda, pero entre los 400 y 1000°C este desplazamiento es de 35 cm^{-1} .

La disminución de intensidad que presenta la banda situada a 1173 cm^{-1} para la relación 84/16 es atribuida a la formación de enlaces Si-O-Zr, o mejor dicho a la consolidación de dichos enlaces. Por otra parte, el aumento que experimenta la banda para la relación 50/50 indica que al comienzo del tratamiento existen enlaces Si-O-Si al igual que Si-O-Zr, pero a medida que aumenta la temperatura existe una segregación de los componentes de forma que se generan más enlaces Si-O-Si y Zr-O-Zr por ruptura de los enlaces Si-O-Zr. La relación 25/75 muestra la total ausencia de vibraciones LO de enlaces Si-O-Si debido a la baja proporción de SiO_2 de forma que los átomos de silicio o grupos Si-OH se encuentra unidos totalmente a átomos de zirconio.

Para la relación 25/75 a consecuencia del tratamiento térmico, esta banda comienza a aparecer a partir de los 400°C debido, como se había comentado anteriormente, a la segregación de la muestra en sus componentes individuales, SiO_2 y ZrO_2 . Hay que tener en cuenta que según los análisis mediante difracción de Rayos X, la zircona amorfa se transforma en tetragonal, a partir de los 400°C . Todo parece indicar que las especies más estables a alta temperatura son las formadas únicamente por SiO_2 y ZrO_2 , aunque esto no implique la no formación de enlaces Si-O-Zr.

Por lo que respecta a la componente TO de la vibración Si-O-Si, figura 218, muestra para la composición 84/16, una estabilización total en todo el rango de temperaturas, por tanto las especies Si-O-Si permanecen inalterables.

Para la relación 50/50, la estabilización de la intensidad de la banda se mantiene hasta los 700°C , temperatura a partir de la cual dicha vibración aumenta en intensidad, lo que es producido por la formación de enlaces Si-O-Si, debido a la consiguiente ruptura de los enlaces Si-O-Zr. A esta temperatura es a partir de la cual los difractogramas de Rayos X muestran una cierta cristalización. En el caso de la relación 25/75, al haber un mayor contenido en zirconio la cristalización se produce a una menor temperatura, es decir, se forman antes los enlaces Si-O-Si y Zr-O-Zr. Puede observarse como el incremento en la intensidad de la banda, para esta composición, comienza sobre los 300°C , sufriendo un gran incremento a partir de los 600°C . Por tanto a partir de esta temperatura la ruptura de los enlaces Si-O-Zr se hace más acusada.

Al igual que sucedía con la banda situada a 1173 cm^{-1} existe un desplazamiento de la banda situada a 1060 cm^{-1} hacia mayores frecuencias, el cual es de 80 , 40 y 45 cm^{-1} para las relaciones 84/16, 50/50 y 25/75 respectivamente. Este desplazamiento es asignado a una variación

tanto de la masa reducida como a la constante de fuerza de los diversos tipos de enlaces.

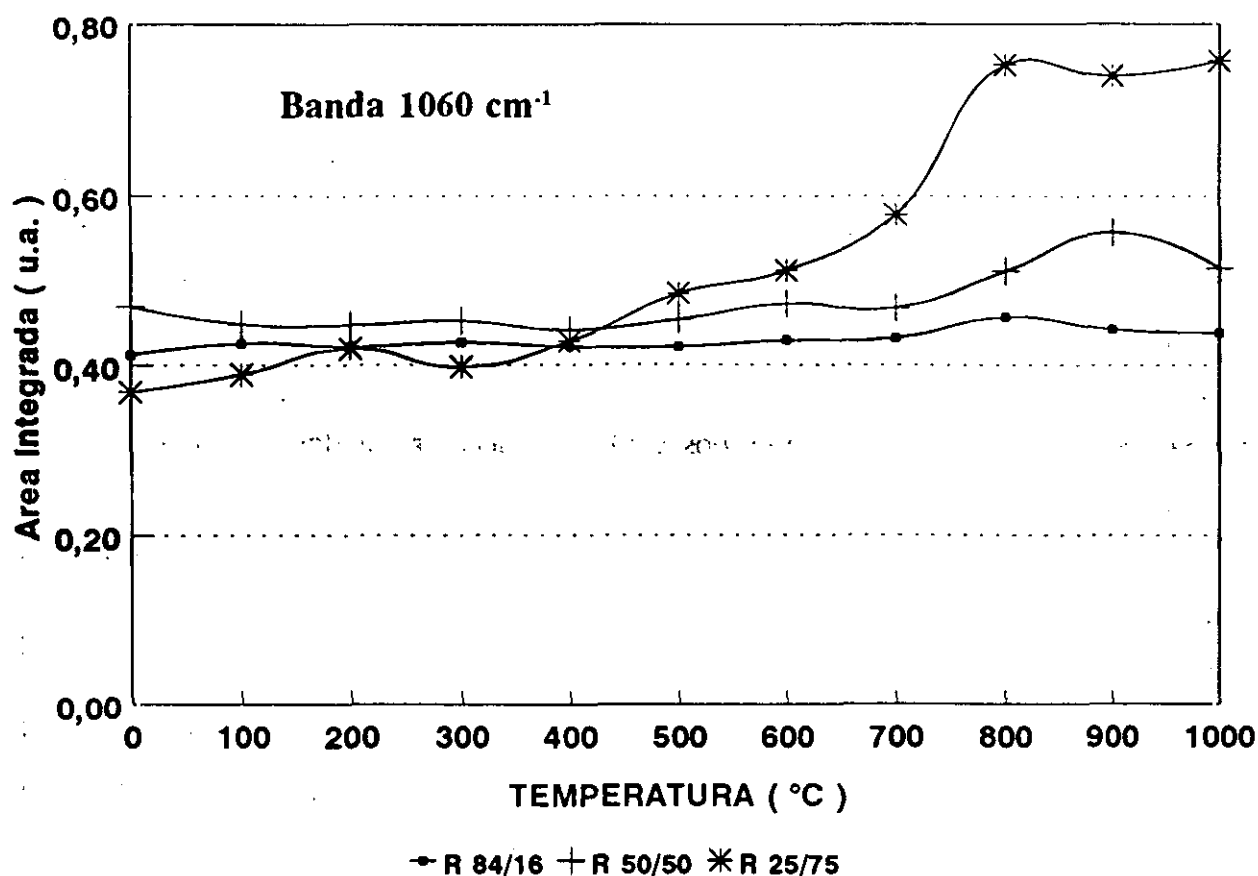


Figura 218.- Evolución de la banda situada a 1060 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

La banda más importante que existe en esta zona del espectro es la situada entre 985-1005 cm⁻¹ y es la correspondiente a la vibración de enlaces Si-O-Zr. Esta atribución ha sido realizada dado que dicha banda no está presente en los espectros deconvolucionados ni de la sílice ni de la zircona. En la figura 219 se presenta la tendencia que muestra la banda en función del tratamiento térmico.

La existencia de esta banda en la muestra original indica que dichos enlaces se han ido formando durante los procesos de hidrólisis, condensación y secado. La tendencia que muestra la banda para la relación 84/16 es a aumentar desde el inicio del tratamiento hasta los 500°C. Este aumento es debido a una mayor formación de enlaces Si-O-Zr por la condensación de especies Si-OH y Zr-OH. Sin embargo, a partir de los 600°C la intensidad decrece como consecuencia de la formación de enlaces Si-O-Si y Zr-O-Zr, por ruptura de los correspondientes enlaces Si-O-Zr, si bien es cierto que, esta disminución no es muy grande manteniendo la banda

una mayor intensidad que al comienzo del tratamiento. Para las relaciones 50/50 y 25/75, se observa una tendencia totalmente contraria, donde desde el inicio del tratamiento la intensidad de la banda disminuye hasta los 300°C. Existe una estabilización posterior, que llega hasta los 700°C para la relación 50/50 y hasta los 500°C para la 25/75, disminuyendo después de forma acusada hasta los 1000°C.

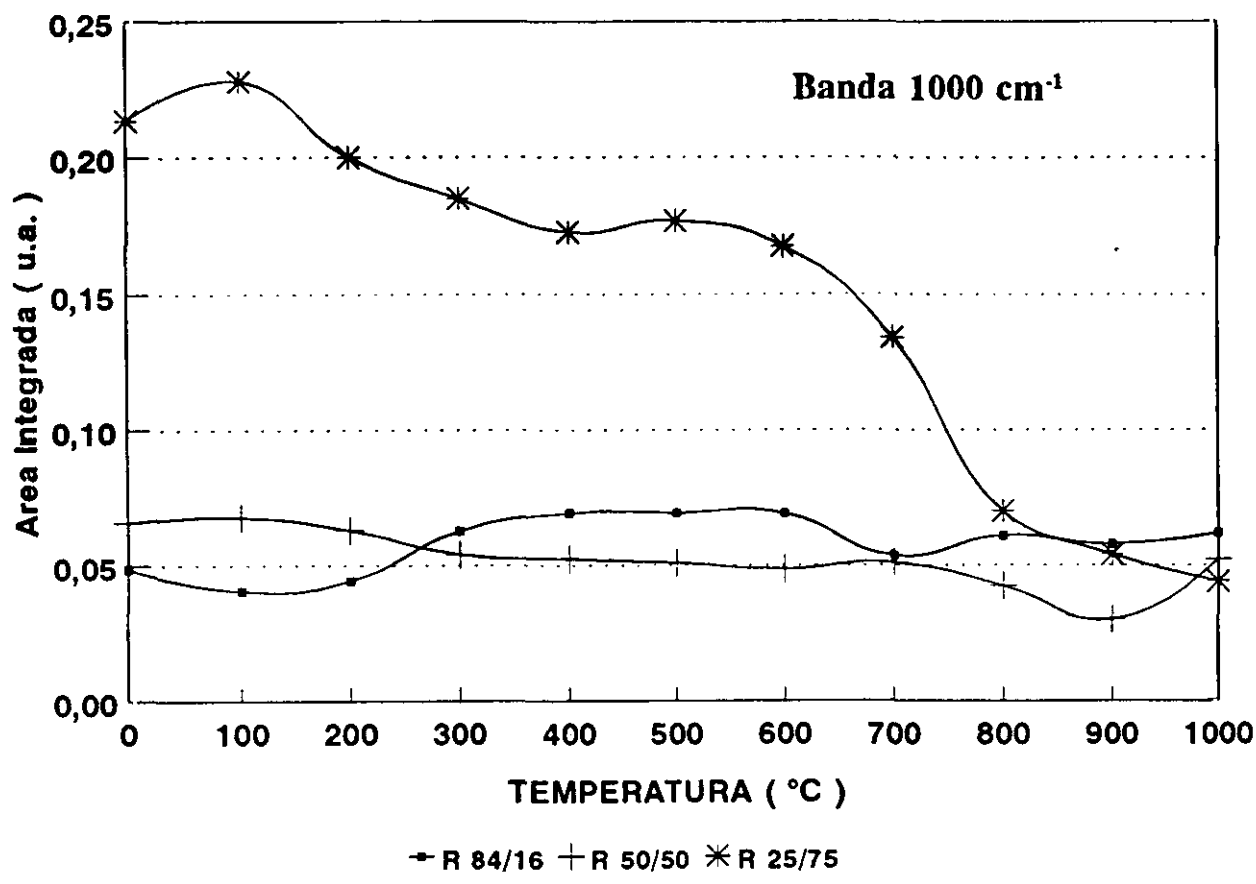


Figura 219.- Evolución de la banda situada a 1000 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Este decrecimiento inicial puede ser atribuido a la transformación que sufre la zircona presente en el medio, ya que a 500°C comienza a ser tetragonal. Como puede apreciarse, el decrecimiento de la banda es más acusado cuanto mayor es el contenido en zircona. Posteriormente dicha banda presenta una estabilización mayor debido a que la zircona tetragonal es estable en un amplio rango de temperaturas, y por último una gran pérdida de intensidad de forma que para la relación 25/75 llega a desaparecer. Esta pérdida de intensidad es debida a la transformación de la zircona tetragonal en monoclinica, hecho que ocurre en su mayor parte a 1000°C. De esta forma, la muestra que contiene mayoritariamente este compuesto es la que primeramente comienza a cristalizar. Esta cristalización conlleva la

eliminación o ruptura de los ya mencionados enlaces Si-O-Zr, debido a la creación de una estructura más estable formada por enlaces Si-O-Si y Zr-O-Zr. Como se ha comentado anteriormente, en el caso de la relación 25/75 esta banda desaparece totalmente, es decir, ha ocurrido la división total de los componentes. Esto no ocurre en la relación 84/16 ni en la 50/50 puesto que la banda posee una cierta intensidad, por tanto, existen todavía bastantes enlaces Si-O-Zr.

En la figura 220 se muestra la evolución correspondiente a la banda situada a 957 cm^{-1} atribuida a la vibración Si \leftrightarrow OH, o bien Si-O no puente.

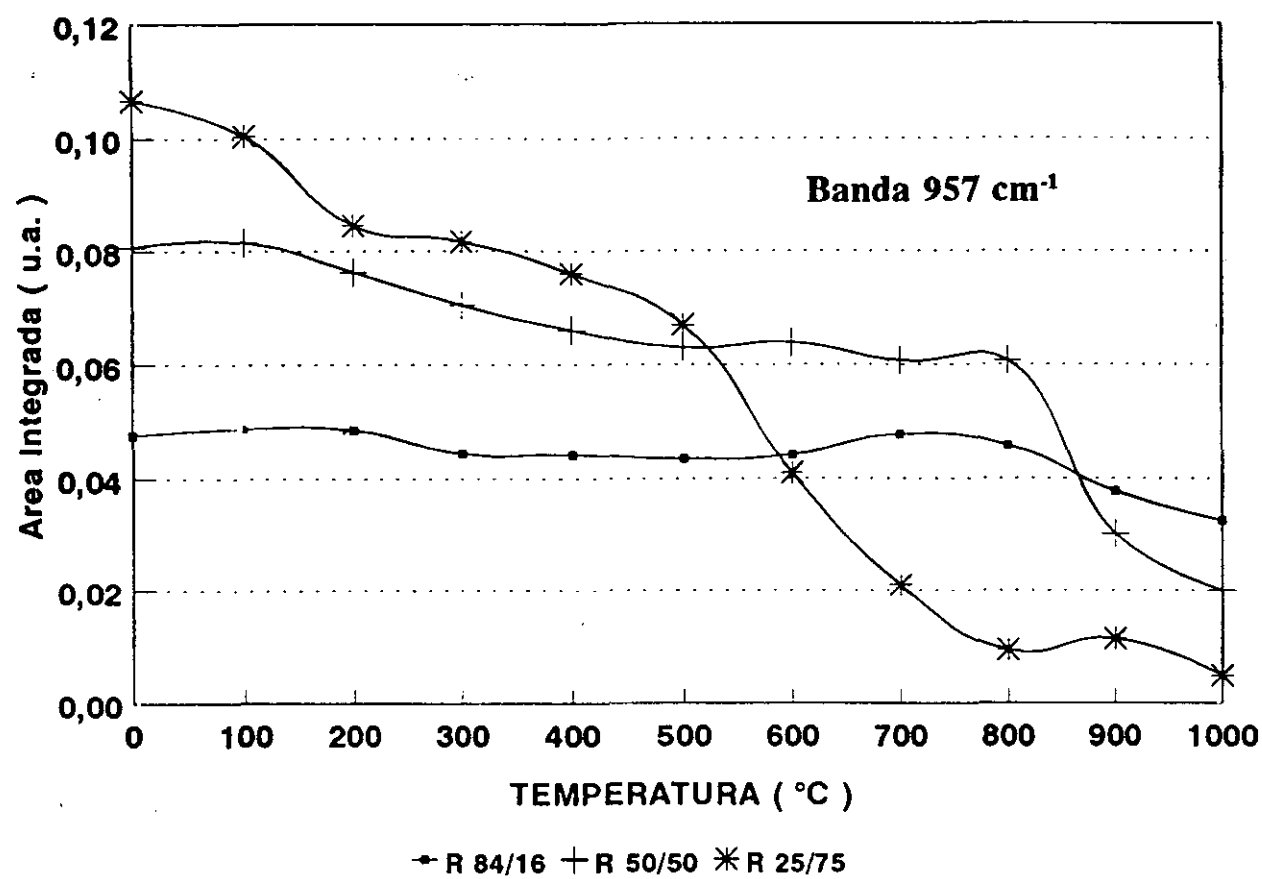


Figura 220.- Evolución de la banda situada a 957 cm^{-1} durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Al igual que ocurría con la anterior, el hábito que presenta la curva correspondiente a la relación 84/16 es diferente al mostrado para las relaciones 50/50 y 25/75.

En la relación 84/16 puede observarse como la intensidad de la banda se mantiene prácticamente constante hasta los $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$, aunque desciende ligeramente entre 200 y 600°C . Por tanto si la atribución es la anteriormente mencionada, la unión de estos tres grupos se lleva a cabo a partir de los 800°C . Sin embargo, dicha intensidad no llega a anularse, por tanto, en

el gel tratado térmicamente a 1000°C todavía existen grupos Si-O no puente, al igual que sucedía en el gel puro de sílice.

En la relación 50/50, la tendencia de la banda es a disminuir lentamente hasta los 600°C, temperatura a partir de la cual tiene lugar un descenso más rápido. Al igual que en la relación anterior, la condensación o eliminación de los grupos Si-O no puente está comprendida entre los 600 y 1000°C. El mayor descenso es atribuido a la menor presencia de sílice en el medio y, dado que la intensidad no se anula, debe quedar algún grupo Si-OH. Sin embargo, en la relación 25/75 se observa como, además de que la acusada disminución de la intensidad que también se produce a partir de los 600°C, la banda prácticamente se anula, lo que implica que todos los grupos Si-O no puente se han unido a átomos de silicio.

La variación que experimenta esta banda es función de la proporción de sílice presente. En la relación 84/16 la mayor proporción es de sílice, con lo cual existirá una estructura a base de sílice en la que no todos los grupos se eliminan. Cuando la proporción es intermedia, esta eliminación se ve favorecida por la segregación que presenta la muestra, es decir, se favorece la formación de estructuras Si-O-Si y Zr-O-Zr.

En la figura 221 se muestra el desarrollo que sufre la banda situada a 917 cm⁻¹ atribuida a la vibración =Si <-->(OH)₂ o bien a los grupos Si-OH unidos por puente de hidrógeno a moléculas de H₂O.

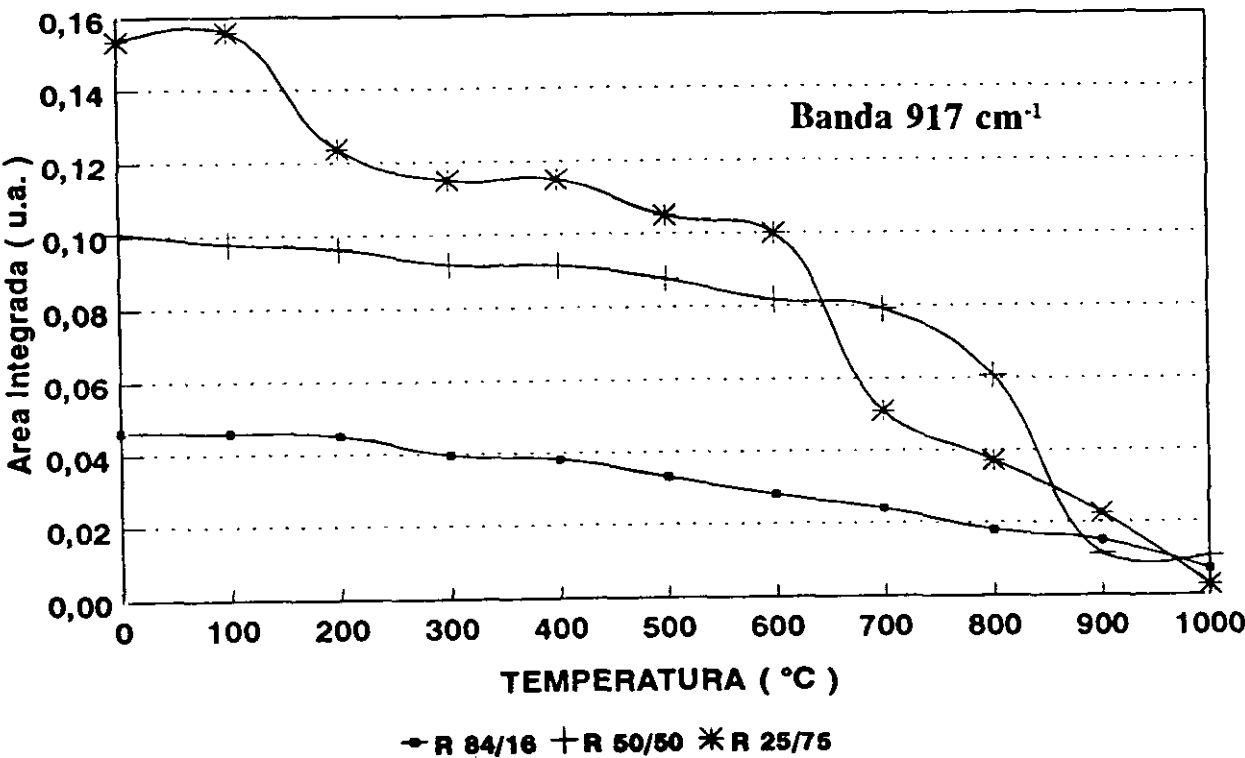


Figura 221.- Evolución de la banda situada a 917 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

En todas las composiciones, la evolución que presenta la banda es muy similar a aquella situada a 957 cm^{-1} , es decir, para todas las relaciones tiene lugar un descenso ligero entre 200 y 600°C y a partir de esta temperatura la disminución se hace más acusada o, incluso en la relación $25/75$, prácticamente se anula. Por lo tanto, este tipo de vibración es similar a la producida por la banda situada a 957 cm^{-1} como se comentó en la deconvolución de la sílice.

Es importante resaltar que estas dos bandas, 957 y 917 cm^{-1} , como se comentó en el caso del gel de sílice, las posee la cristobalita en su espectro infrarrojo deconvolucionado, no mostrándose ni en la sílice vítrea ni en la amorfa. Por tanto, puede decirse que la tendencia que presentan los geles de sílice con el tratamiento térmico es a cristalizar en forma de cristobalita.

A 872 cm^{-1} aparece otra banda que únicamente se observa en las relaciones molares $50/50$ y $25/75$ y que también puede ser atribuida a la formación de enlaces Si-O-Zr . La evolución que presenta dicha banda se muestra en la figura 222.

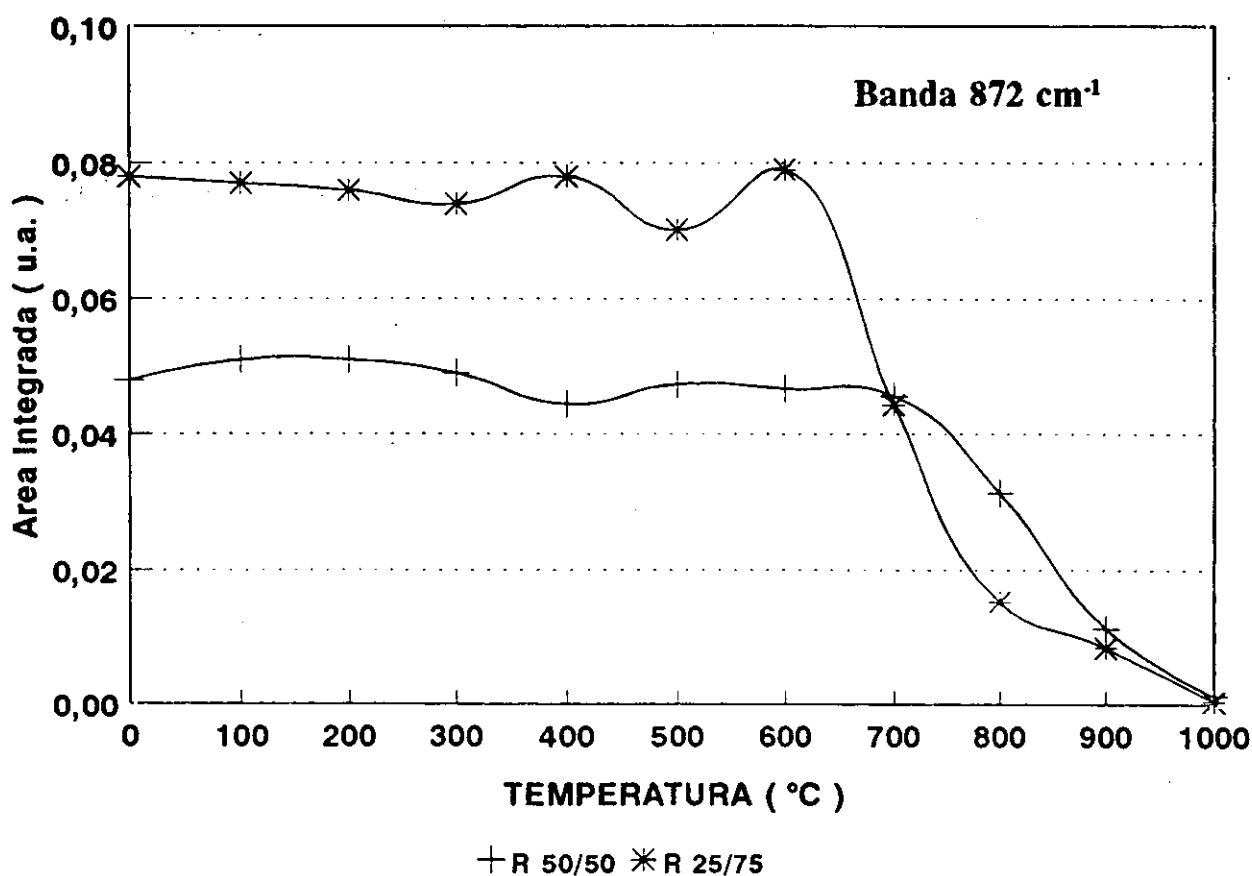


Figura 222.- Evolución de la banda situada a 872 cm^{-1} durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Aunque es de una intensidad pequeña, sin embargo, muestra una evolución, entre 700 y 1000°C , muy parecida a la que ocurre en la banda situada a 985 cm^{-1} . En ambos casos, al

comienzo del tratamiento térmico, la banda presenta una cierta estabilización hasta los 700°C, en la relación 50/50 y hasta los 500°C en la relación 25/75. A partir de estas temperaturas, la disminución se hace muy severa hasta la práctica anulación de la banda para la relación 50/50, y la total desaparición para la relación 25/75. Como se comentó anteriormente a medida que aumenta el contenido en zircona la segregación de las especies se hace más fácil y más rápida con lo cual la intensidad de la banda desaparece a menores temperaturas como consecuencia de la ruptura de los enlaces Si-O-Zr y la formación consiguiente de enlaces Si-O-Si y Zr-O-Zr.

Y por último, en esta zona de análisis se encuentra la banda situada a 795 cm⁻¹ atribuida, como se vio, a diferentes vibraciones. Para recordar, dos de las principales atribuciones eran las producidas por la vibración de tensión simétrica Si-O-Si o bien vibración del tetraedro SiO₄. En la figura 223 se muestra la evolución que presenta dicha banda para cada una de las composiciones.

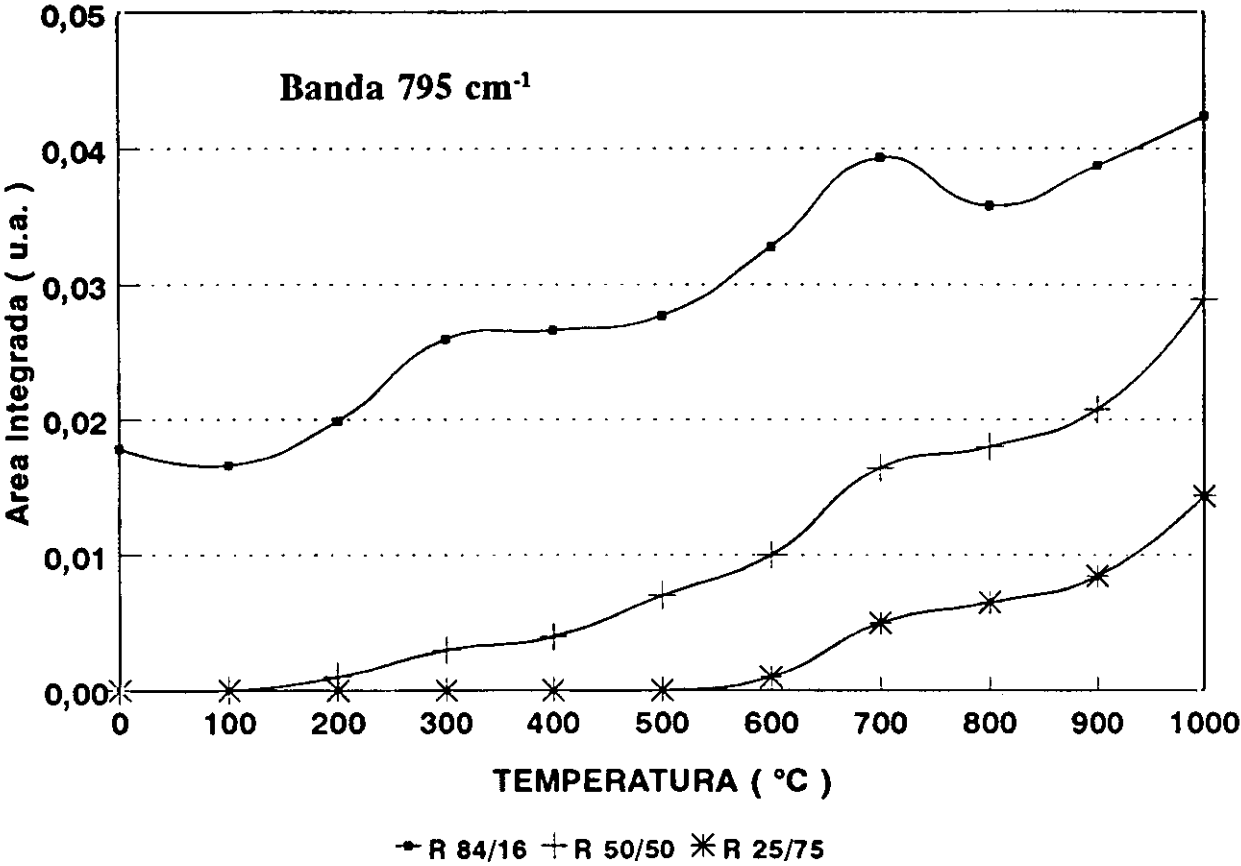


Figura 223.- Evolución de la banda situada a 795 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

El primer comentario que se puede hacer, a la vista de las gráficas, es que no se corresponde con la vibración de tensión simétrica Si-O-Si, puesto que esta banda no existe a

bajas temperaturas de tratamiento y se va formando a medida que aumenta el mismo. Además, otro motivo por el cual no es correcta esta asignación es debido a que la existencia de la correspondiente tensión asimétrica Si-O-Si implica la existencia de la vibración simétrica, hecho que no sucede por ejemplo, en la relación 50/50 y mucho menos en la relación 25/75. Por tanto, se asigna completamente a la vibración SiO₄.

En la relación 84/16 la tendencia que muestra esta banda es a crecer continuamente desde los 200°C. Esto implica que a medida que aumenta el tratamiento térmico se favorece la formación de estructuras SiO₄, más estables energéticamente. A baja temperatura es posible que el incremento sea producido por la eliminación de anillos siloxano hexacoordinados para pasar a los tetracoordinados y a alta temperatura el incremento que ocurre entre los 800 y 1000°C es debido tanto por la condensación de grupos Si-O puentes como por la ruptura de enlaces Si-O-Zr.

En la relación 50/50 esta banda prácticamente no existe hasta los 200-300°C, temperatura a partir de la cual el crecimiento se hace muy drástico. Como la proporción de sílice y zircona es la misma es muy probable que los tetraedros de SiO₄ no se encuentren totalmente formados o bien, si los hay, sean de muy pequeño número. Así, al aumentar la temperatura se favorece en cierta medida la formación de estos tetraedros.

Por lo que respecta a la relación 25/75 la banda comienza a surgir sobre los 600°C. Esto implica que toda la sílice se encuentra unida a átomos de zircona no existiendo tetraedros libres. La formación de estos tetraedros se producirá en el momento en el cual se rompan los enlaces Si-O-Zr, es decir, la ya comentada segregación de la muestra en cada uno de sus componentes individuales. Observando la evolución que presenta la banda correspondiente al modo LO de la tensión asimétrica, ésta es prácticamente la misma, aunque comienza a aparecer a una menor temperatura. La existencia de las componentes LO y TO conjuntamente indica la formación de tetraedros de SiO₄.

ZONA DE ANÁLISIS: 700-400 cm⁻¹.

La zona de análisis comprendida entre los 700 y 400 cm⁻¹ es bastante compleja de estudiar debido a las numerosas bandas correspondientes a la vibración Zr-O-Zr, además de la modificación que presentan como consecuencia de la transformación de la zircona amorfa a tetragonal y a monoclinica. Para la zircona, el total de bandas es ocho y por lo que respecta a la sílice, ésta posee un total de seis bandas correspondientes a los modos de flexión. Por lo tanto, la deconvolución completa de esta zona estaría formada por catorce bandas en total.

Un segundo problema es la proximidad existente entre las bandas de ambos compuestos. Por ejemplo, la sílice tiene una banda intensa situada a 461 cm^{-1} con una anchura aproximada de 60 cm^{-1} . La zircona posee dos bandas, a los lados de aquella, situadas a 497 y 449 cm^{-1} con una anchura de 68 y 53 cm^{-1} respectivamente. Por tanto, nos encontraríamos en una situación en la cual la más leve modificación de una de ellas implicaría la modificación de las otras, no generando una información exacta sobre la evolución que presentan los espectros infrarrojos en función del tratamiento térmico realizado.

Otro ejemplo lo tendríamos con la banda correspondiente a la sílice situada a 545 cm^{-1} con una anchura media de 168 cm^{-1} . Por tanto esta banda se encuentra en el intervalo de frecuencias que oscila en el rango espectral de 700 a 400 cm^{-1} . En esta zona la zircona posee **prácticamente la totalidad de sus bandas, las cuales se encuentran situadas a 730 , 656 , 621 , 578 y 538 cm^{-1}** , y además están las anteriormente comentadas de 497 , 448 y 408 cm^{-1} con anchuras de 105 , 80 , 46 , 68 , 42 , 68 , 53 y 50 cm^{-1} respectivamente. Al igual que lo comentado más arriba, la más leve modificación de la banda situada a 545 cm^{-1} y originada por la sílice, implicaría una alta modificación en la totalidad de las bandas correspondientes a la zircona.

De todas formas, la deconvolución se llevó a cabo con el menor número de bandas posibles para un perfecto ajuste del espectro infrarrojo.

La deconvolución gaussiana realizada para los espectros infrarrojos en la zona 700 - 400 cm^{-1} , para la relación $50/50$, existen 7 bandas principales situadas a 688 , 600 , 537 , 511 , 468 , 435 y 407 cm^{-1} . En la relación $84/16$, la banda situada a 688 cm^{-1} no existe. Por tanto, esta característica hace pensar que dicha banda sea correspondiente a las vibraciones Zr-O-Zr . Puede ocurrir que la pequeña proporción de zircona en el medio no sea suficiente como para provocar la aparición. A frecuencias más bajas, aparece una banda muy amplia situada a 600 cm^{-1} . En la zircona, en dicha zona espectral, se encuentran tres bandas situadas a 656 , 621 y 578 cm^{-1} , y en la sílice la banda más amplia situada a 545 cm^{-1} . A continuación, aparecen las bandas de pequeña intensidad, situadas a 537 y 511 cm^{-1} , bandas que no las posee la sílice, por lo tanto pueden ser atribuidas a la zircona. En la parte final del espectro se encuentra una banda de gran intensidad situada a 468 cm^{-1} , así como otras más débiles situadas a 435 y 407 cm^{-1} . La banda de 468 cm^{-1} es la suma de las correspondientes a las vibraciones de la zircona, situada a 497 cm^{-1} , y de la sílice, situada a 461 cm^{-1} . La banda de 435 cm^{-1} únicamente la posee la zircona a 449 cm^{-1} y la situada a 407 cm^{-1} la poseen tanto la zircona como la sílice.

En la figura 224 se presenta la evolución que muestra la banda situada a 688 cm^{-1} para las relaciones $50/50$ y $25/75$ únicamente, puesto que ésta no aparece como se había comentado, en la relación $84/16$.

La tendencia que muestra la banda para la relación 50/50 es a decrecer continuamente durante todo el tratamiento térmico, si bien no lo hace de una forma acusada. Sin embargo, en la relación 25/75 esta banda mantiene prácticamente su intensidad hasta los 700°C para luego decrecer rápidamente hasta los 1000°C donde prácticamente se anula.

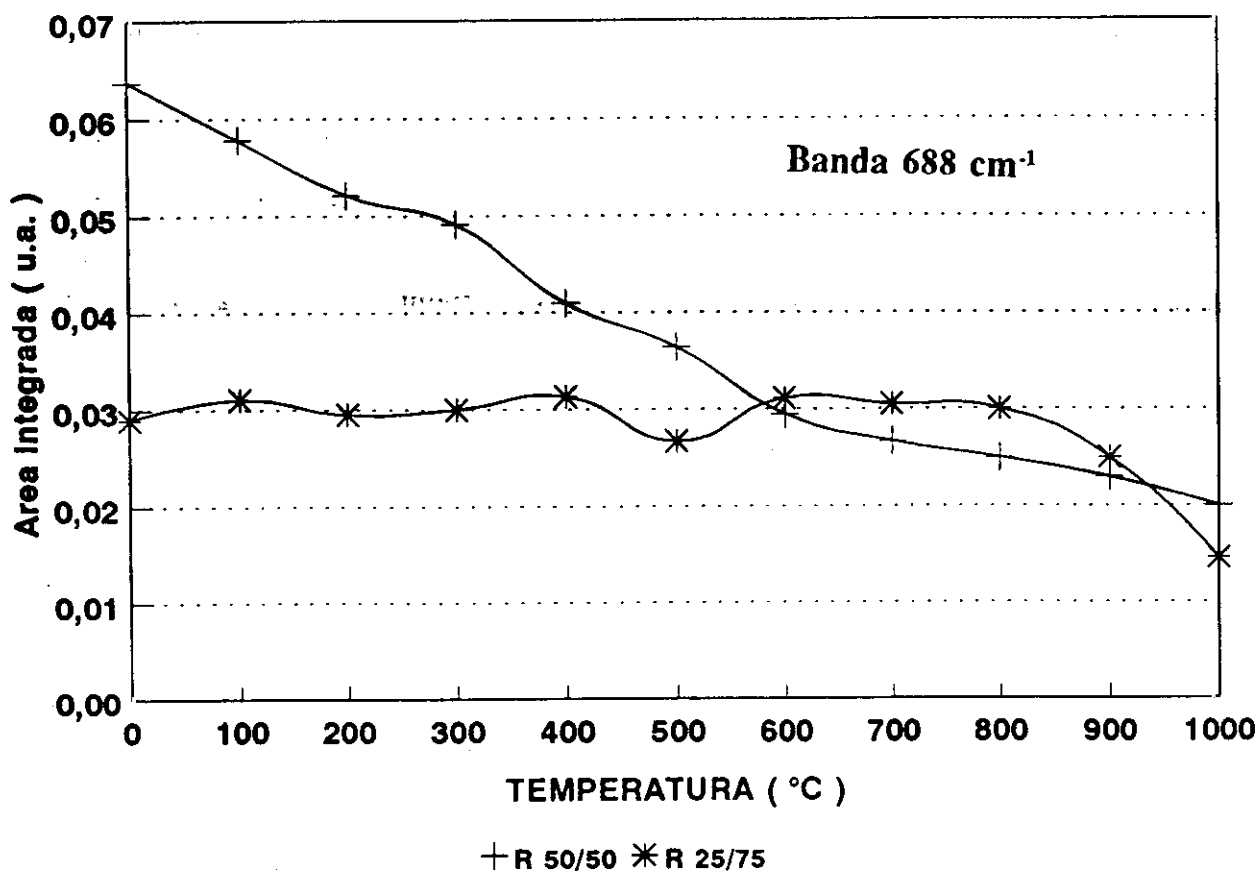


Figura 224.- Evolución de la banda situada a 688 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Situada a 600 cm⁻¹ aparece la banda más ancha del espectro deconvolucionado. En la figura 225 se muestra la evolución de esta banda.

La evolución que presenta esta banda es muy similar para las relaciones 50/50 y 25/75 y tiende a ser estable hasta aproximadamente los 700°C de temperatura de tratamiento, a partir de la cual la banda comienza a incrementar su intensidad. En la relación 84/16, entre los 100°C y los 500°C, la banda disminuye en intensidad a consecuencia de una disminución en su anchura. Posteriormente a partir de 700°C el aumento de intensidad es bastante acusado. **Puede observarse como la tendencia a aumentar se hace más acusada cuanto mayor es el contenido en sílice de la muestra.** Por tanto, esta banda depende directamente de la estructura de la sílice.

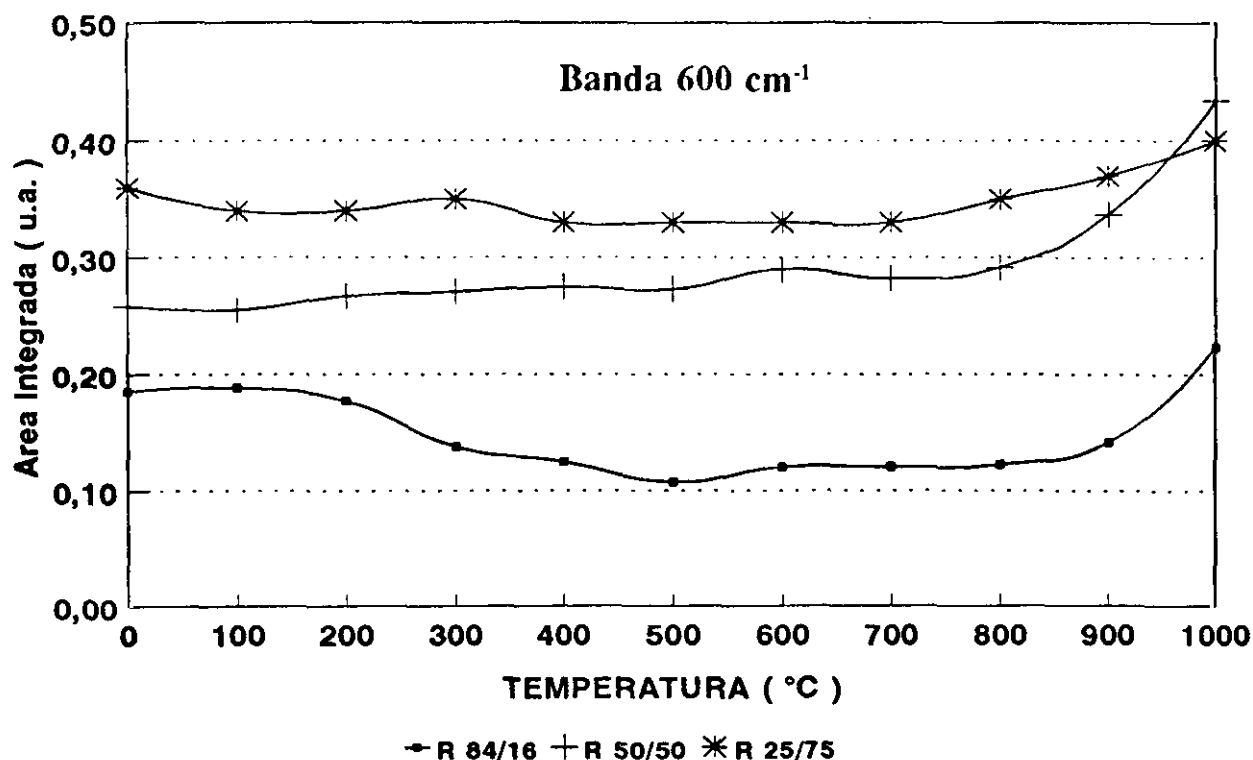


Figura 225.- Evolución de la banda situada a 600 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

En la figura 226 se muestra la evolución de la banda situada a 537 cm⁻¹.

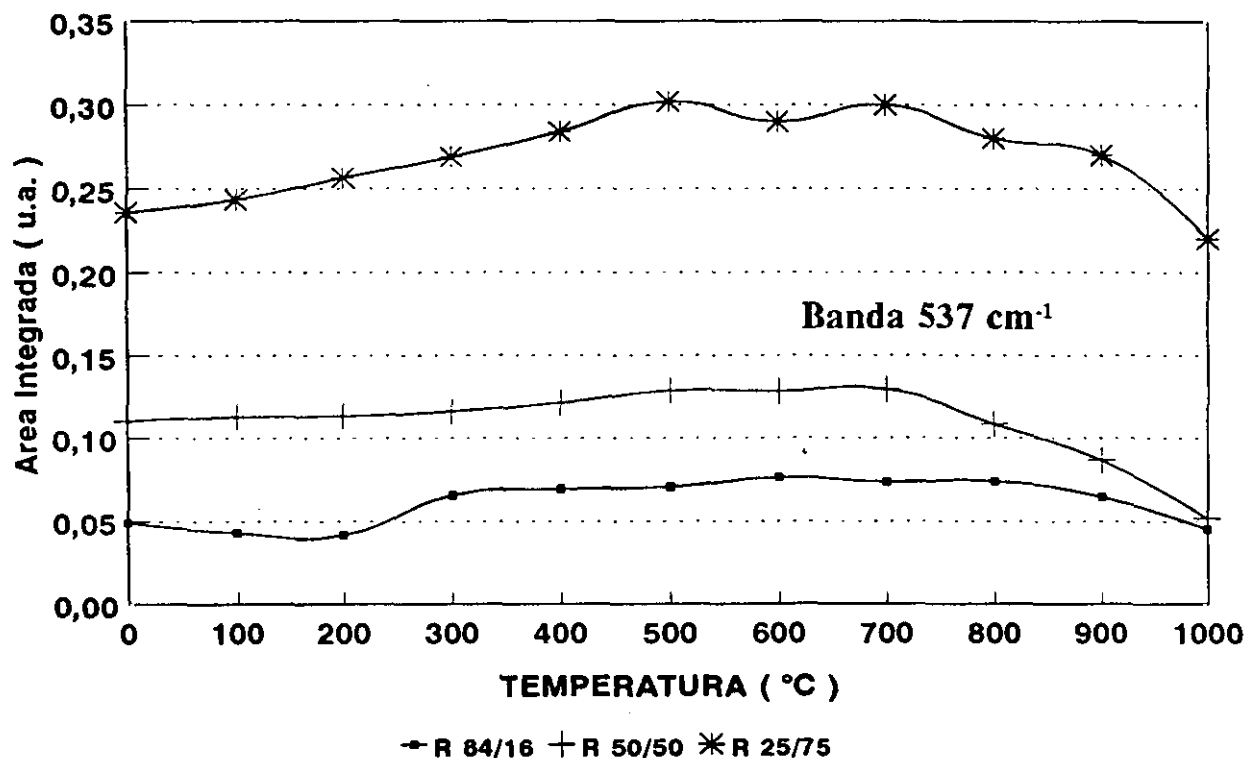


Figura 226.- Evolución de la banda situada a 537 cm⁻¹ durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Para las tres composiciones sigue la misma tendencia, es decir, a aumentar de intensidad hasta los 700°C para luego disminuir de forma acusada.

Hay que tener en cuenta que la banda situada a 600 cm^{-1} , debido a su anchura, puede modificar la intensidad de la banda situada a 537 cm^{-1} , por tanto es difícil saber o atribuir su origen.

En la figura 227 se muestra la tendencia que presenta la banda situada a 511 cm^{-1} .

Su intensidad es pequeña con cual viene influenciada por la banda situada a 468 cm^{-1} , la cual posee una gran anchura. De todas formas, se observa como decrece en intensidad a partir de los 700°C.

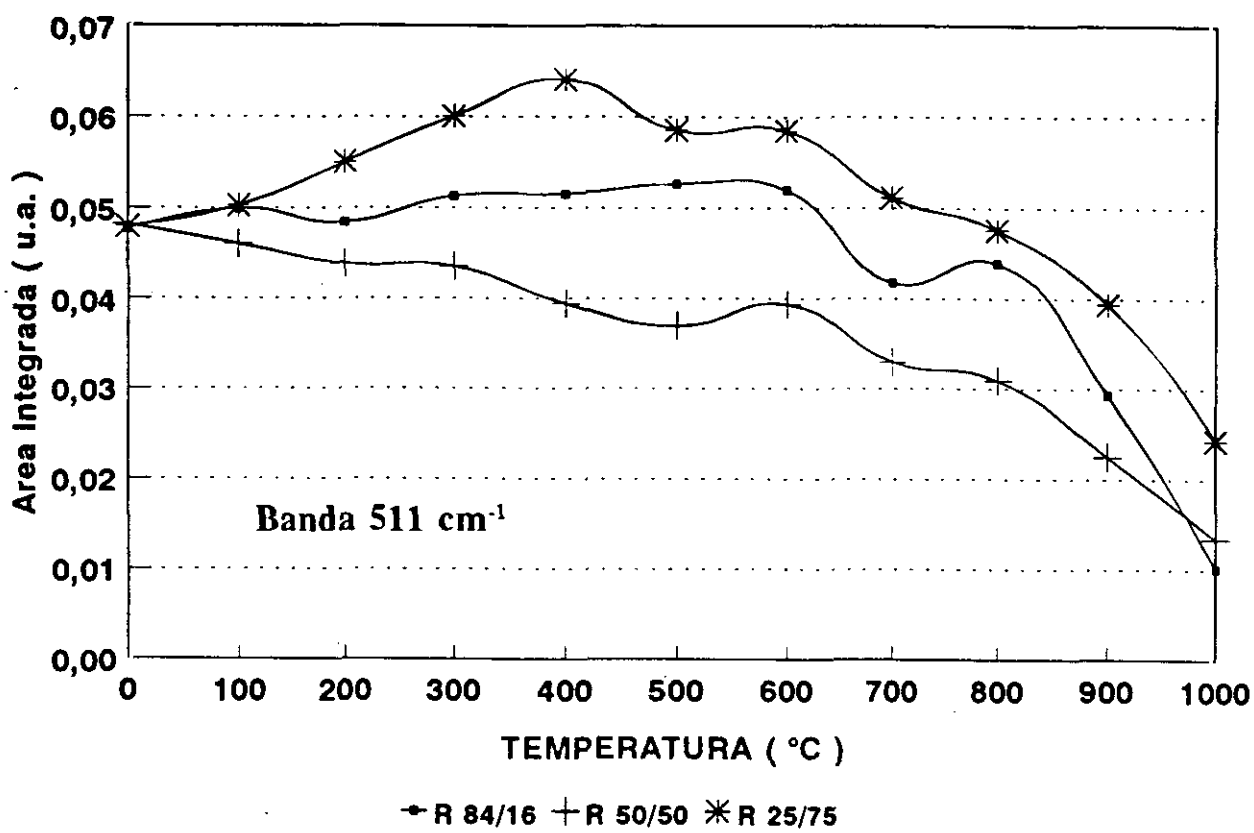


Figura 227.- Evolución de la banda situada a 511 cm^{-1} durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

Una de las bandas más intensas del espectro infrarrojo, en esta zona de deconvolución, es la situada a 468 cm^{-1} . Está formada por la contribución de la zircona, con las bandas situadas a 497 y 449 cm^{-1} , así como por la de la sílice, situada a 461 cm^{-1} . La evolución de esta banda se presenta en la figura 228. En todos los casos la banda permanece prácticamente constante en intensidad, no pudiendo discernir la contribución de cada una de las bandas de cada compuesto.

De todas formas, en los espectros deconvolucionados pudo observarse como a medida que aumenta el contenido en hidróxido de zirconio el centro de la banda se va desplazando hacia mayores frecuencias. Así, para la relación 84/16 la banda esta centrada en 458 cm^{-1} y para la relación 25/75 se desplaza hasta los 480 cm^{-1} .

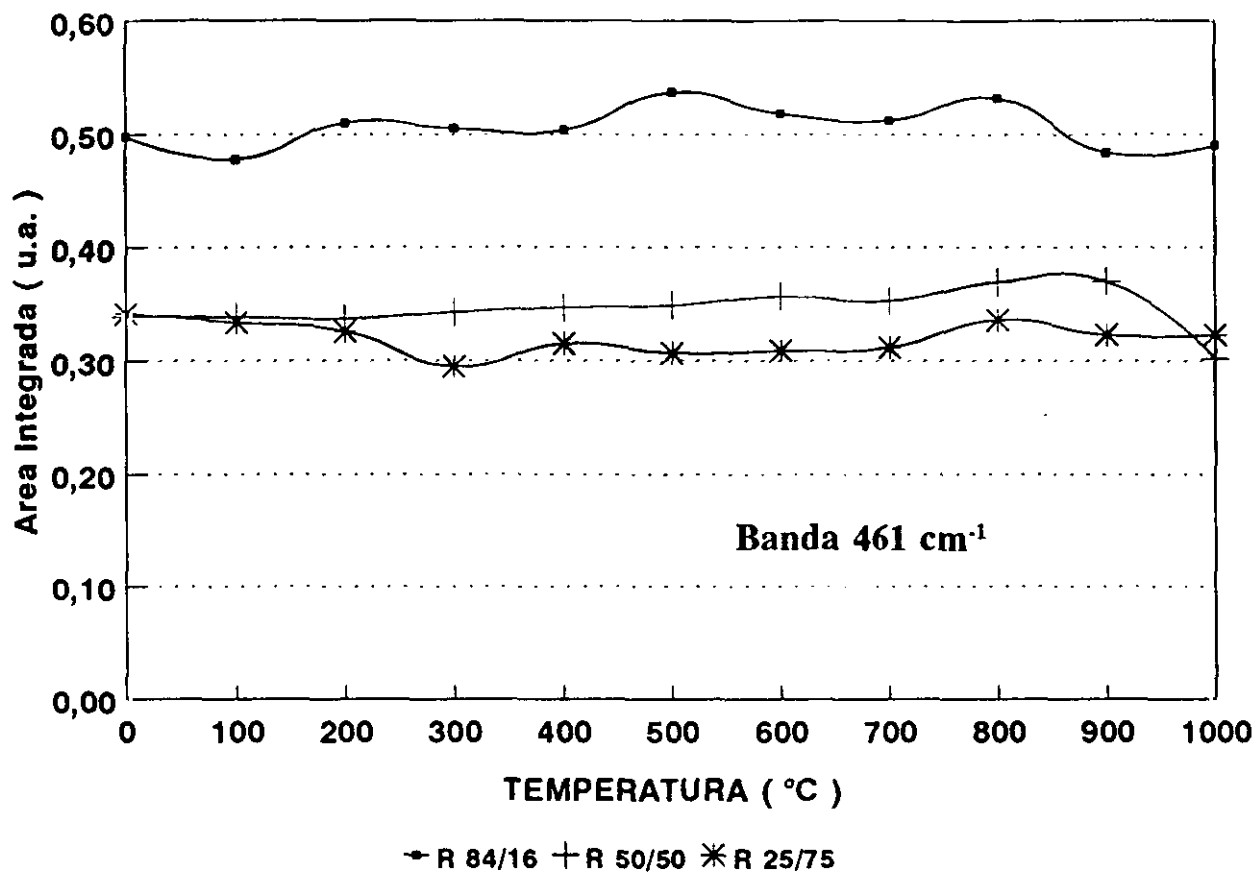


Figura 228.- Evolución de la banda situada a 461 cm^{-1} durante la etapa de consolidación de geles de diferente relación molar sílice/zircona.

V.- ADSORCIÓN.

V.1.- INTRODUCCIÓN

La parte experimental dedicada a la caracterización superficial de las muestras mediante la adsorción tanto de nitrógeno como de compuestos orgánicos no se realiza sobre la totalidad de las muestras sino únicamente sobre aquellas que son las más representativas. Estas muestras fueron elegidas mediante el análisis de los correspondientes difractogramas de Rayos X de todas ellas. A continuación se comentarán los mismos para las muestras elegidas así como su microestructura o textura mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido.

V.1.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de Rayos X es una técnica muy importante desde el punto de vista cuantitativo puesto que permite la detección de las fases cristalinas presentes y las formadas como consecuencia del tratamiento térmico realizado sobre las muestras de diferente composición sílice-zircona.

A continuación se comentarán los difractogramas de Rayos X de las muestras seleccionadas.

V.1.1.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN EL GEL DE SÍLICE.

En la figura 229 se presentan los difractogramas de Rayos X para las muestras de sílice tratadas térmicamente a 700, 800, 900 y 1000°C.

Como puede observarse, todas ellas presentan difractogramas muy difusos característicos de materiales amorfos o vítreos. Estos difractogramas están caracterizados por una ancha banda centrada aproximadamente a un valor de $2\theta = 21^\circ$. A medida que la temperatura de tratamiento aumenta, esta banda se va haciendo cada vez más intensa y más nítida, lo que indica que la muestra tiende a cristalizar. Con estos difractogramas no es posible suponer el tipo de cristalización resultante pero, como se expuso en los comentarios realizados sobre la espectroscopía infrarroja de estas mismas muestras, la tendencia que presentan es a cristalizar en forma de cristobalita.

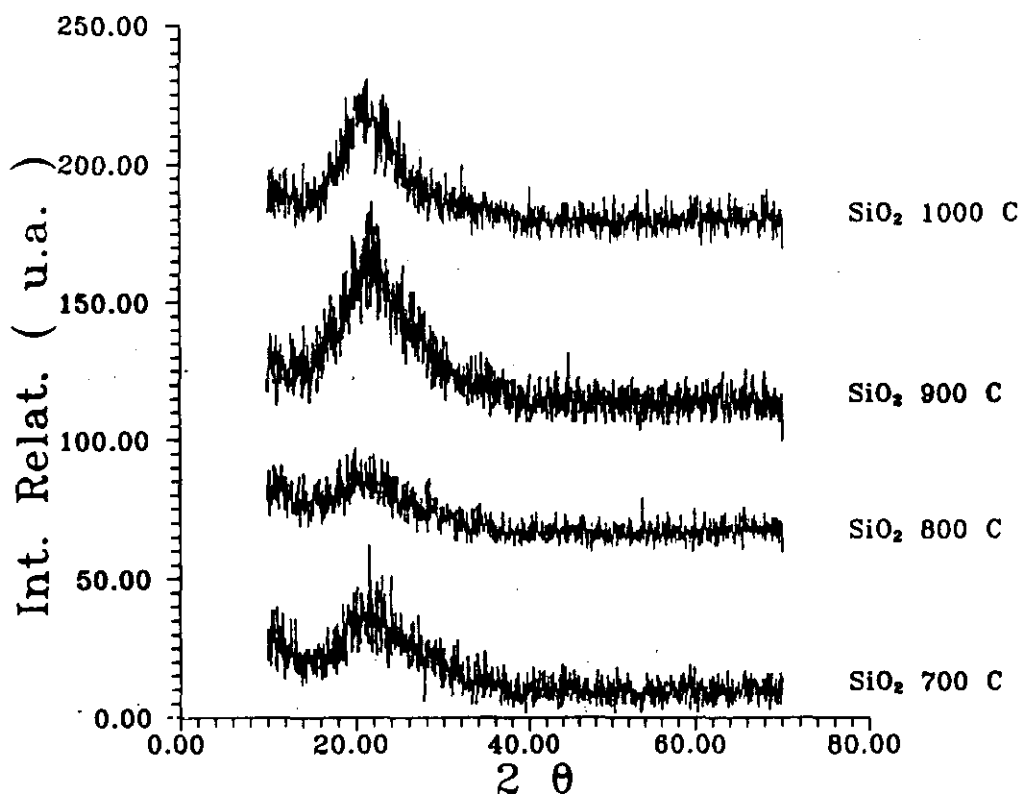


Figura 229.- Difractogramas de Rayos X para el gel de sílice donde: A) 700°C, B) 800°C, C) 900°C y D) 1000°C.

V.1.1.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN EL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO.

Los difractogramas de Rayos X para las muestras de zirconia tratada térmicamente a 300, 500, 900 y 1000°C se presentan en la figura 230.

Como puede comprobarse, existe, en comparación con los difractogramas de la sílice, una gran diferencia entre cada una de ellas. La muestra tratada a 300°C presenta todas las características fundamentales de un sólido amorfo, compuesto fundamentalmente por bandas muy anchas. No se aprecia ningún tipo de cristalización. Sin embargo, la muestra tratada a 500°C sufre un cambio estructural importante debido a la aparición de picos bien definidos. En la Tabla XXI se dan los valores correspondientes al espaciado e intensidad relativa y asignación para todas las muestras.

Aunque el número de picos es pequeño, únicamente cinco, estos corresponden perfectamente a la fase de zircona tetragonal.

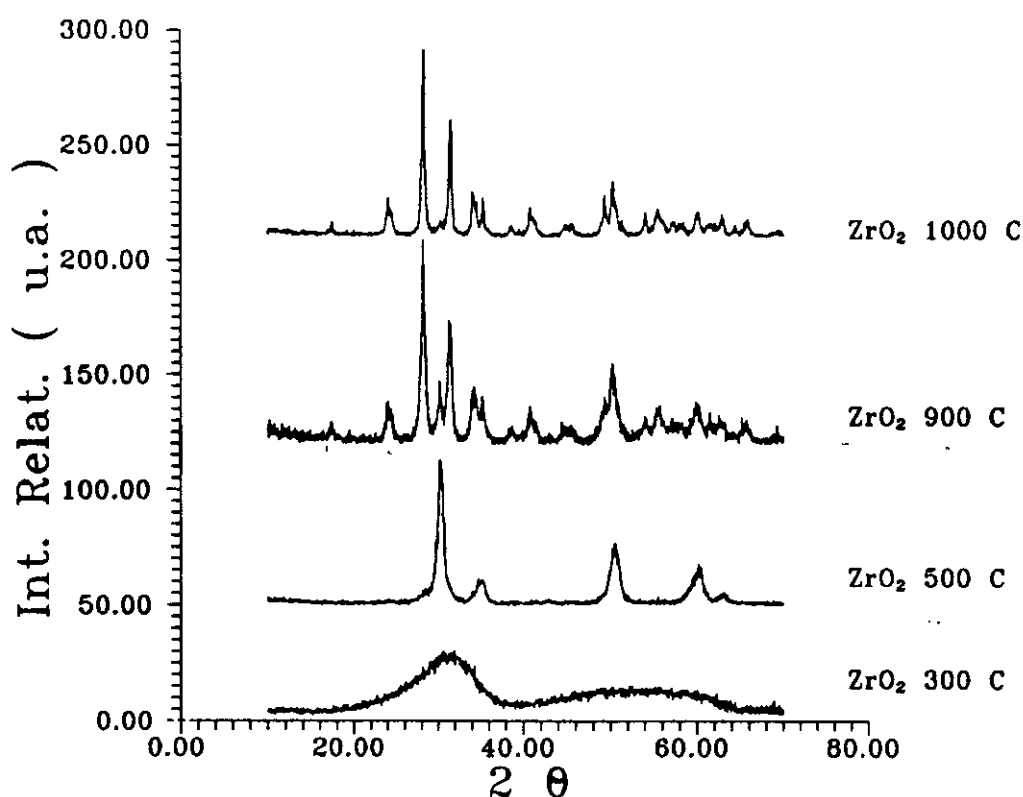


Figura 230.- Difractogramas de Rayos X para el precipitado de hidróxido de zirconio donde: A) 300°C, B) 500°C, C) 900°C y D) 1000°C.

Cuando se alcanza la temperatura de tratamiento de 900°C el difractograma se hace más complejo debido a la aparición de nuevos picos. Esta muestra según las fichas ASTM, se corresponden en gran parte con la zircona tetragonal, debido a la presencia de los picos situados a un valor de 2,445, 1,811 y 1,533. Sin embargo se aprecia fase monoclinica sobre todo por el pico situado a 1,843 que no aparece en la muestra tratada a 500°C y que se incrementa de una forma notable en la muestra tratada a 1000°C.

El difractograma correspondiente a la muestra tratada a 1000°C presenta todavía un mayor número de picos que la muestra anterior como consecuencia de la formación de zircona monoclinica en la cual hay presente todavía zircona tetragonal. En esta muestra, el pico más intenso se corresponde con un valor del espaciado de 3,146 mientras que en la muestra tratada a 900°C la intensidad relativa era únicamente del 29,63%. Además existe una característica fundamental que favorece la distribución entre ambas muestras y es que la muestra de zircona monoclinica no posee el pico situado a 2,945 mientras que en la tetragonal es el de mayor intensidad. **Además, otros picos se caracterizan a la muestra monoclinica son los situados a 1,691 y 1,655 de intensidad relativa media los cuales no aparecen en la muestra tratada.**

TABLA XXI

Intensidad relativa y asignación de los picos de Rayos X para la muestra de Zircona.

ZrO ₂ 300°C				ZrO ₂ 500°C			ZrO ₂ 900°C			ZrO ₂ 1000°C		
N	d	I _{rel}	Sist	d	I _{rel}	Sist	d	I _{rel}	Sist	d	I _{rel}	Sist
1	---	---		---	---	---	---	---	---	5,42	6,63	M
2	---	---		---	---	---	3,674	6,36	M	3,673	16,86	M
3	---	---		---	---	---	---	---	---	3,617	14,03	
4	---	---		---	---	---	3,147	29,63	M	3,146	100	M
5	---	---		2,952	100	T	2,945	100	T	2,942	40,36	T
6	---	---		---	---	---	2,834	20,43	M+T	2,830	67,64	T+M
7	---	---		---	---	---	2,606	2,54	T+M	2,617	25,21	M+T
8	---	---		---	---	---	2,590	13,53	T	2,590	19,62	T
9	---	---		2,544	17,22	T	2,536	19,75	T	2,533	21,51	T
10	---	---		---	---	---	---	---	---	2,202	13,68	
11	---	---		---	---	---	1,843	8,19	M	1,843	49,42	M
12	---	---		1,804	42,58	T	1,811	41,88	T+M	1,812	50,32	M+T
13	---	---		1,794	36,84	T	1,797	27,13	T+M	1,800	50,68	M+T
14	---	---		---	---	---	---	---	---	1,691	54,21	M
15	---	---		---	---	---	---	---	---	1,655	55,48	M
16	---	---		1,531	26,32	T	1,533	27,06	M+T	1,536	60,21	M+T

T = Tetragonal

M = Monoclínico.

Si se tienen en cuenta las intensidades relativas puede decirse que la muestra tratada a 900°C está formada aproximadamente por un 70% de fase tetragonal y un 30% de fase monoclinica mientras que para la muestra tratada a 1000°C es un 80% monoclinica y 20% tetragonal.

**V.1.1.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN EL GEL DE RELACIÓN MOLAR
SÍLICE/ZIRCONA 84/16.**

En la figura 231 se presentan los difractogramas de Rayos X correspondientes ala muestras de composición 84% sílice 16% zircona tratadas entre 700 y 1000°C.

El único comentario que se puede hacer sobre estos difractogramas es que estas muestras son totalmente amorfas o vítreas, no apareciendo ningún pico de cristalización, al igual que ocurría en las muestras de sílice. Además tampoco aparecen picos que puedan atribuirse a la zircona que aunque esté en pequeña proporción, podría cristalizar a 1000°C. Esto implica que los materiales obtenidos son muy homogéneos en los cuales la zircona se encuentra formando parte de la estructura reticular tridimensional formada por la sílice siendo esta muy estable.

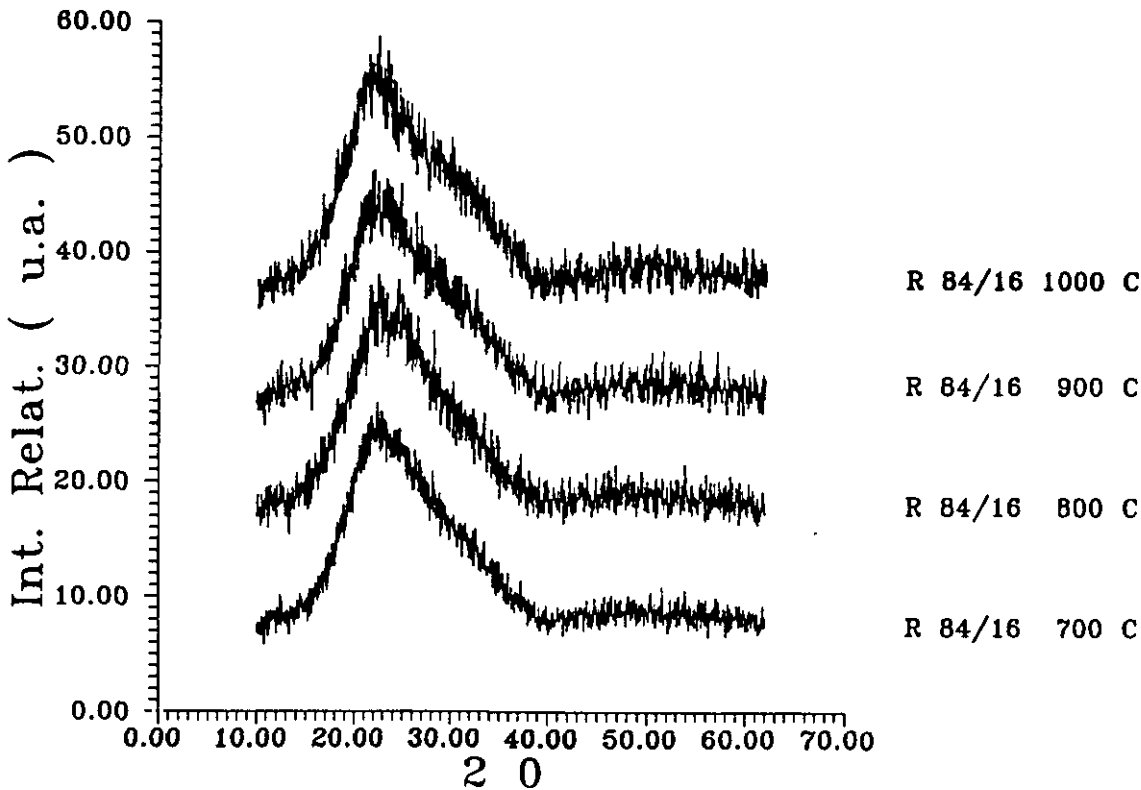


Figura 231.- Difractogramas de Rayos X para la relación molar sílice/zircona 84/16 donde: A) 700°C, B) 800°C, C) 900°C y D) 1000°C.

V.1.1.4.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN EL GEL DE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA 50/50.

En la figura 232 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras de composición 50% sílice, 50% zircona tratadas térmicamente a 700, 800, 900 y 1000°C.

Las muestras tratadas a 700 y 800°C poseen un difractograma correspondiente a muestras totalmente amorfas o vítreas formadas por dos amplias bandas.

Cuando ya la muestra ha sido sometida a una temperatura de tratamiento de 900°C, el difractograma cambia totalmente. Aparecen ahora dos bandas relativamente definidas, situadas a un valor del espaciado de 2,974 y 1,812, correspondientes a la zircona tetragonal.

La muestra tratada a 1000°C presenta un difractograma en el cual las bandas que aparecían en la muestra tratada a 900°C se han convertido en picos bastante nítidos. Hay que decir que este difractograma se asemeja, en gran medida al que presenta la muestra de zircona tratada a 500°C. Por tanto, esto quiere decir que en la muestra de composición 50/50 tratada a 1000°C existe una disgregación de la muestra separándose ambos componentes, sílice y zircona, produciendo la cristalización de ésta última en forma tetragonal.

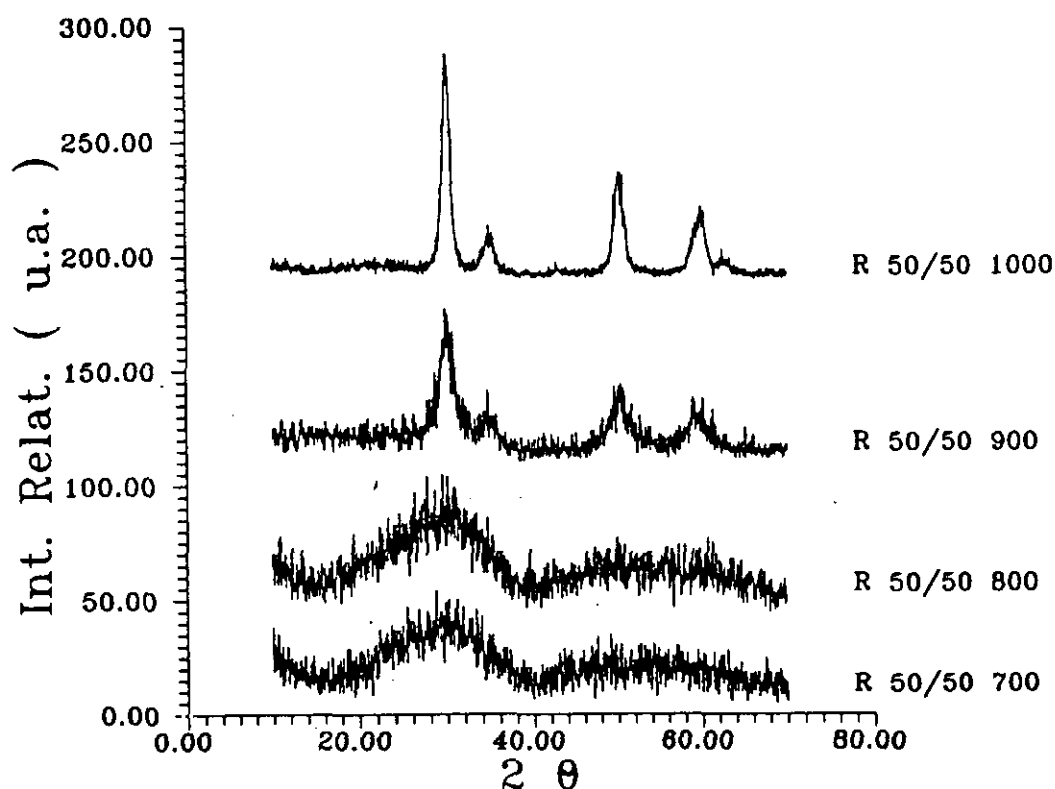


Figura 232.- Difractogramas de Rayos X para la relación molar sílice/zircona 50/50 donde: A) 700°C, B) 800°C, C) 900°C y D) 1000°C.

V.1.1.5.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN EL GEL DE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA 25/75.

En la figura 233 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras de composición 25% SiO_2 y 75% ZrO_2 tratadas térmicamente entre 700 y 1000°C.

El difractograma correspondiente a la muestra tratada a 700°C está formado por bandas muy anchas correspondientes a una estructura totalmente amorfa o vítrea.

Sin embargo, el aumento de la temperatura hasta los 800°C produce la cristalización de la muestra en forma de zircona tetragonal como consecuencia de dos factores fundamentales. El primero de ellos y más importante es la presencia de un alto porcentaje de ZrO_2 que tiende a cristalizar rápidamente y el segundo debido a la disgregación que presenta también esta muestra pero más acusadamente que para la relación 50/50.

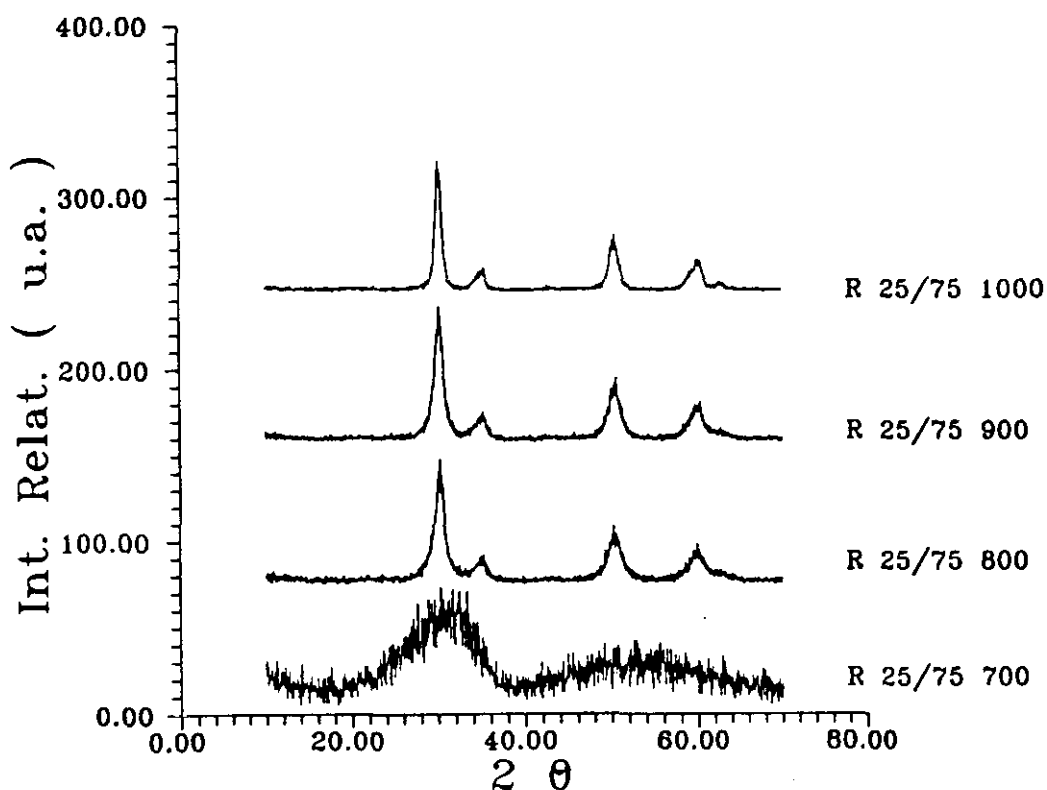


Figura 233.- Difractogramas de Rayos X para la relación molar sílice/zircona 50/50 donde: A) 700°C, B) 800°C, C) 900°C y D) 1000°C.

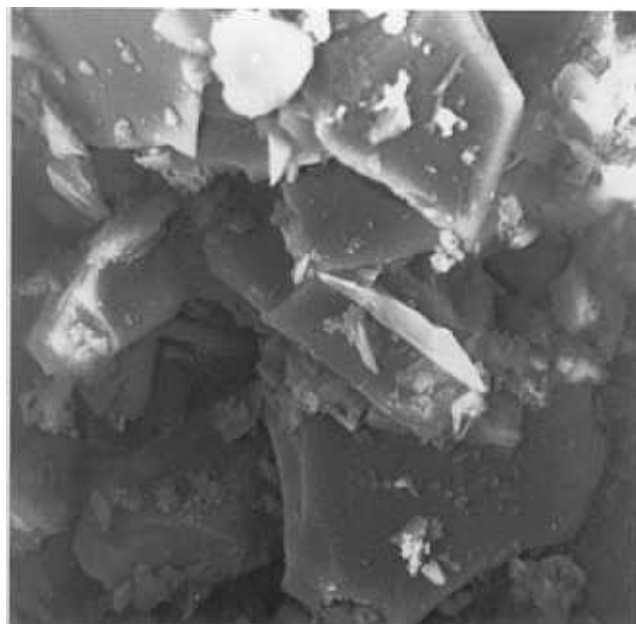
Las muestras tratadas a 900 y 1000°C presentan el mismo tipo de difractograma que exhibe la de 800°C si bien los picos se van haciendo más nítidos aunque todavía están formados algunos de ellos por bandas amplias.

Es importante resaltar que en esta muestra no se aprecia cristalización hasta los 800°C. Esto implica que se ha formado un sólido bastante homogéneo en la distribución de los grupos SiO_2 y ZrO_2 , puesto que de lo contrario la cristalización de la zircona se hubiese producido a menor temperatura probablemente a 500°C. Por tanto, la existencia de una pequeña proporción de sílice en un medio de zircona estabiliza la estructura vítrea hasta los 700°C como mínimo.

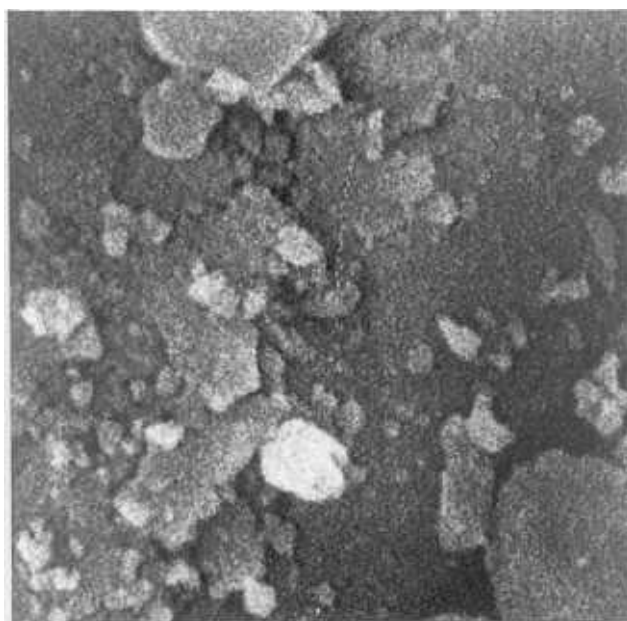
V.1.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

V.1.2.1.- M.E.B. EN EL GEL DE SÍLICE TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 234 se muestran las fotomicrografías correspondientes a la muestra de sílice tratada a 700°C a 1000 y 20000 aumentos.



A)



B)

Figura 234.- Fotografías obtenidas por M.E.B. correspondientes al gel de sílice tratado térmicamente a 700°C donde: A) x.1000 y B) x.20000.

Puede observarse como la muestra correspondiente a 1000 aumentos está formada preferentemente por partículas muy bien definidas con aristas muy nítidas que son el producto de la molienda. Las partículas están bien consolidadas no apreciándose fracturas internas.

En la microfotografía correspondiente a 20000 aumentos, puede observarse como dicha superficie es totalmente rugosa mostrando la superficie una cierta porosidad producida probablemente por la eliminación del agua que contenía la estructura y que ha generado una serie de orificios por donde se ha evacuado.

A esta temperatura de tratamiento, todavía no es suficiente como para producir el colapso de los poros haciendo la superficie más homogénea. Esto está de acuerdo con la alta superficie específica que presenta la muestra.

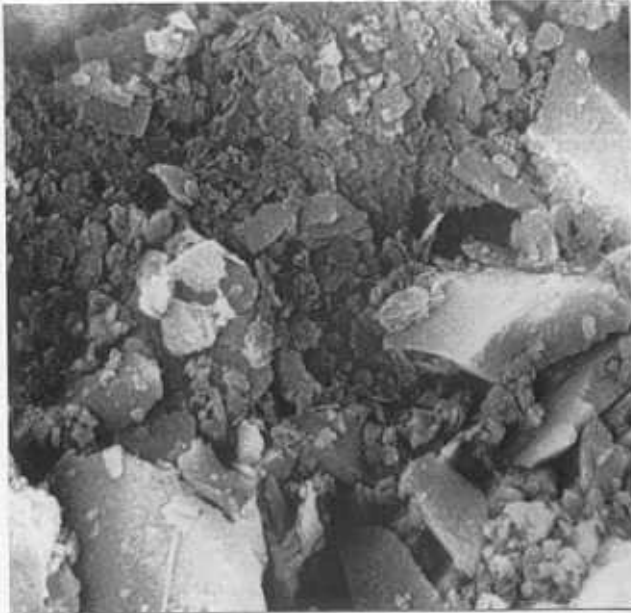
En la figura 235 se muestran las fotografías correspondientes a esta muestra de sílice tratadas a 800, 900 y 1000°C a 5000 aumentos.

Estas fotografías siguen presentando una estructura muy compacta en donde las nítidas constan son debidas a la molienda. A pesar de estar formadas por partículas compactas se observa como las de menor tamaño tienen un aspecto laminar.

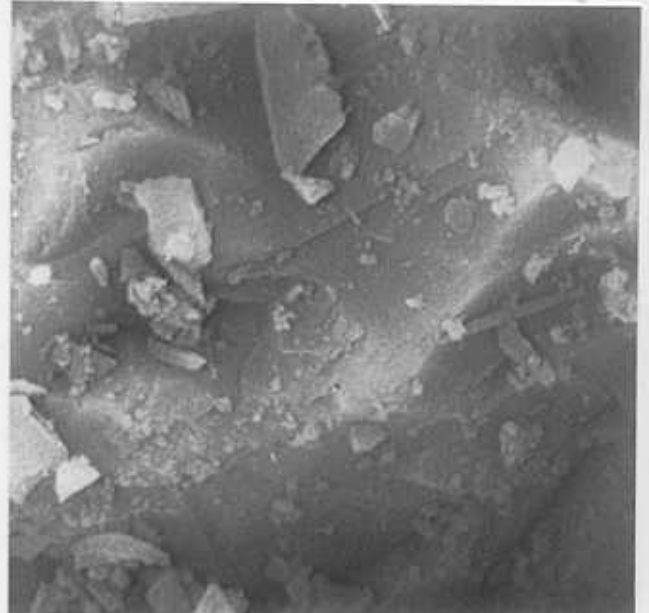
Este comportamiento laminar puede observarse más claramente en la figura 236 correspondiente a la misma muestra tratada a 800, 900 y 1000°C. El aumento en este caso es de 10000 aumentos.

Pese a este comportamiento laminar sigue observándose como las partículas tienen una forma muy compacta. En la muestra tratada a 900°C, figura 236 B, puede apreciarse cierta rugosidad en la superficie si bien no se aprecia porosidad.

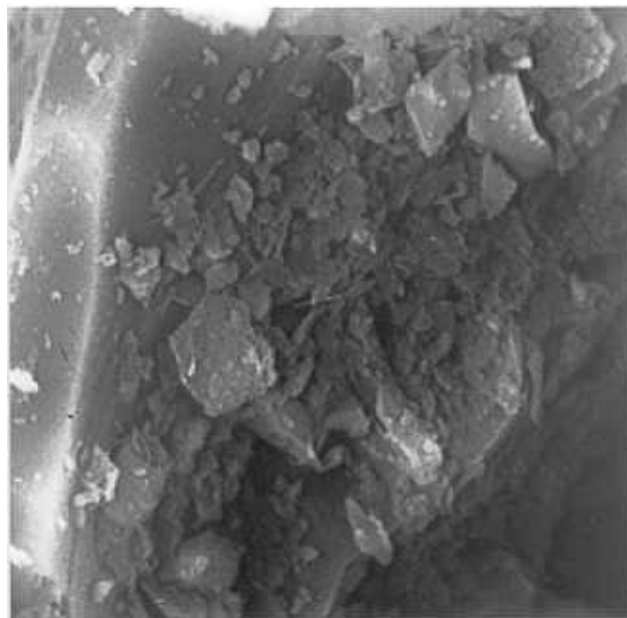
En todas estas fotografías no se observa ninguna replica de la superficie lo que concuerda con los datos obtenidos referentes a la fractalidad de la muestra la cual es la más baja de las estudiadas como se comentará en el tema dedicado al análisis fractal.



A)

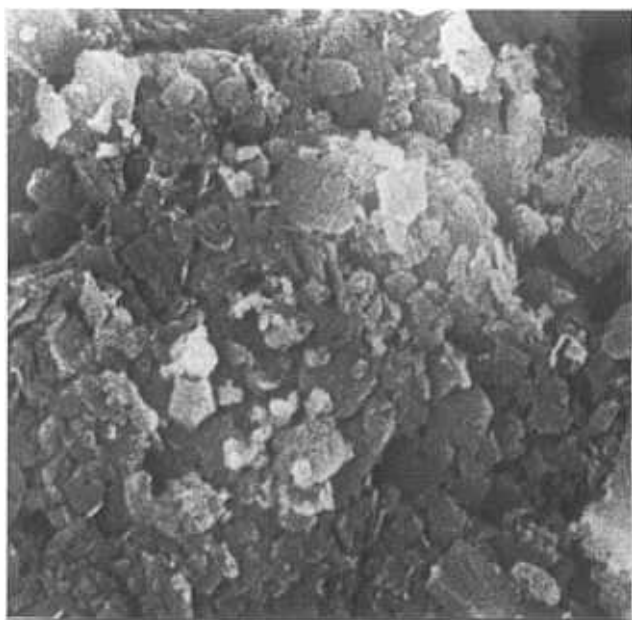


B)

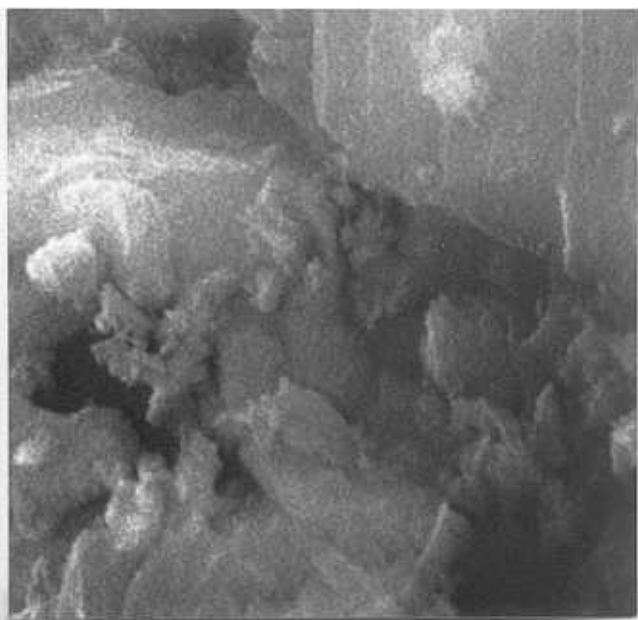


C)

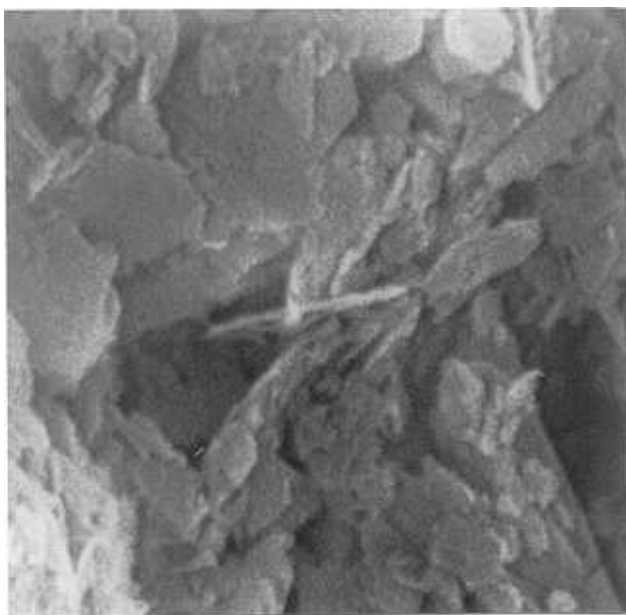
Figura 235.- Fotografías obtenidas por M.E.B a 5000 aumentos correspondientes al gel de sílice tratado térmicamente donde: A) 800°C, B) 900°C y C) 1000°C.



A)



B)

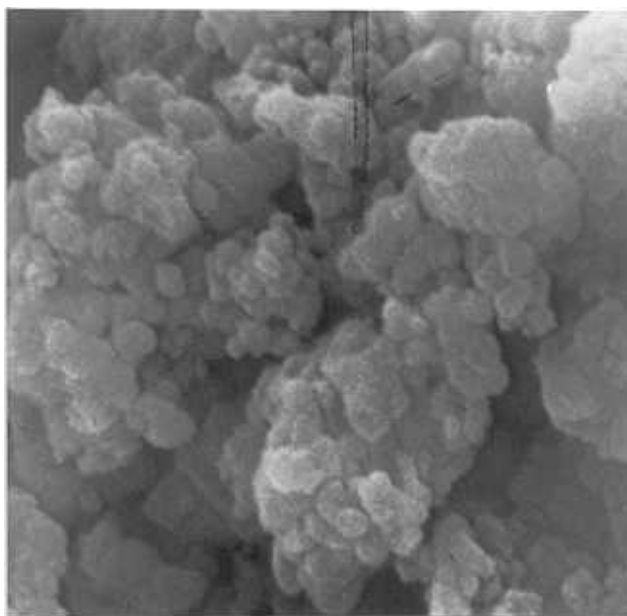
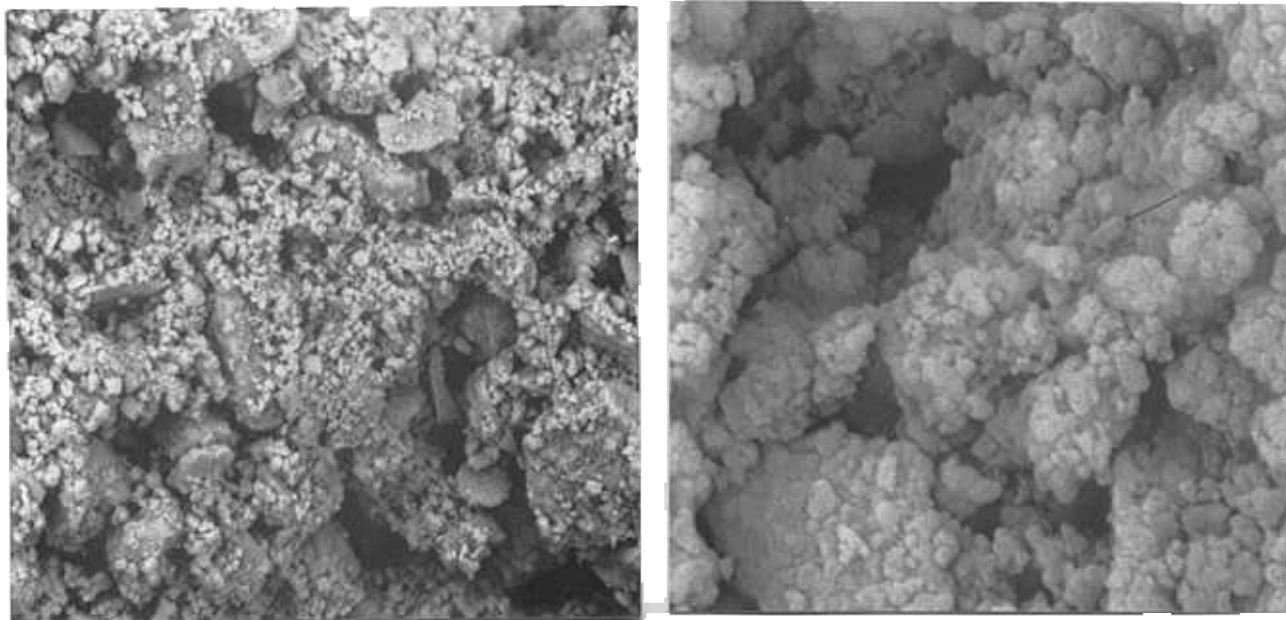


C)

Figura 236.- Fotografías obtenidas por M.E.B. a 10000 aumentos correspondientes al gel de sílice tratado térmicamente donde: A) 800°C, B) 900°C y C) 1000°C.

V.1.2.2.- M.E.B. EN EL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO TRATADO TÉRMICAMENTE.

La muestra obtenida a partir únicamente de TPOZ tenía la característica fundamental de hidrolizarse rápidamente formando un precipitado de hidróxido de zirconio hidratado. En la figura 237 se presentan las fotografías correspondientes a la muestra tratada a 300° a 1000, 10000 y 20000 aumentos.



C)

Figura 237.- Fotografías obtenidas por M.E.B. correspondientes al precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente a 300°C donde: A) x.1000, B) x.10000 y C) x.20000.

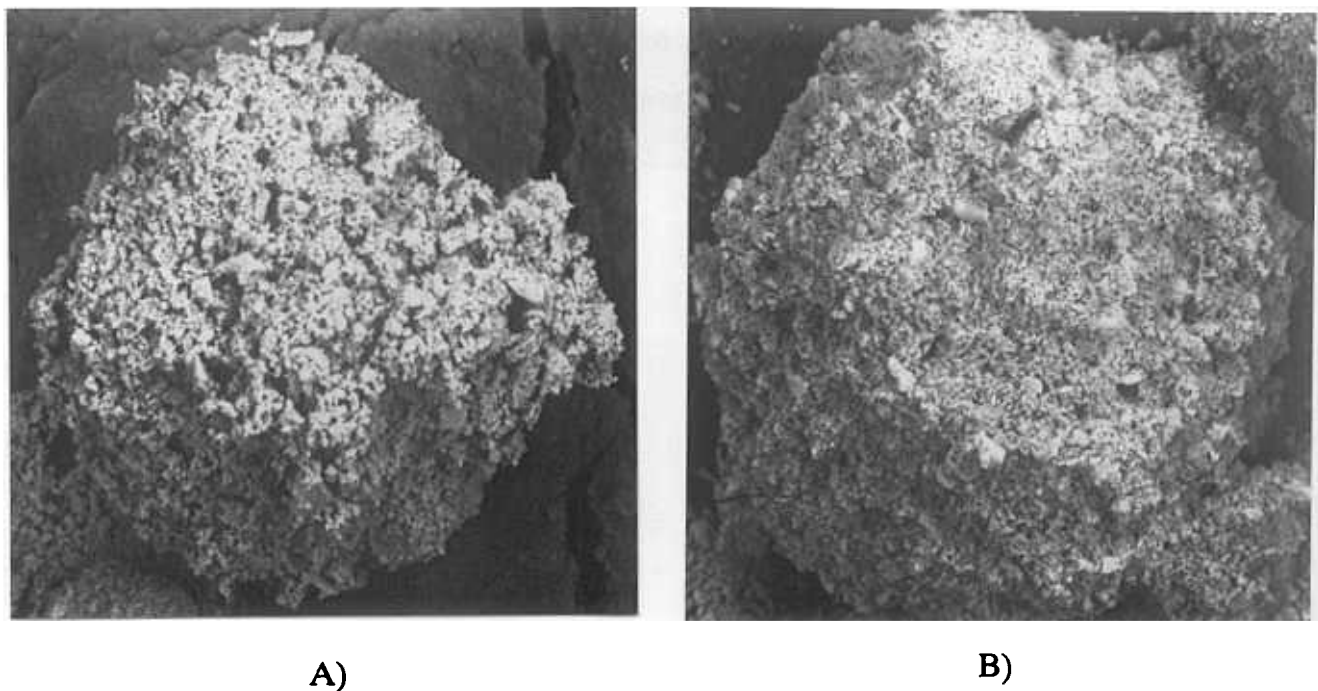


Figura 238.- Fotografías obtenidas por M.E.B. a 350 aumentos correspondientes al precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente donde: A) 500°C y B) 900°C.

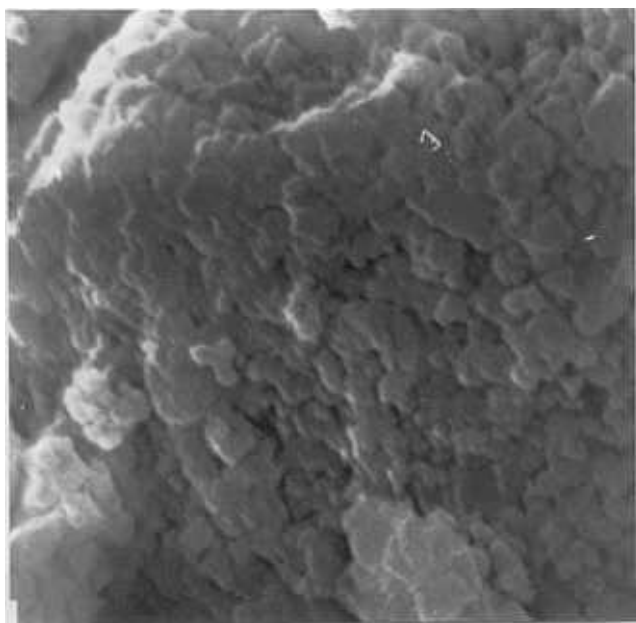
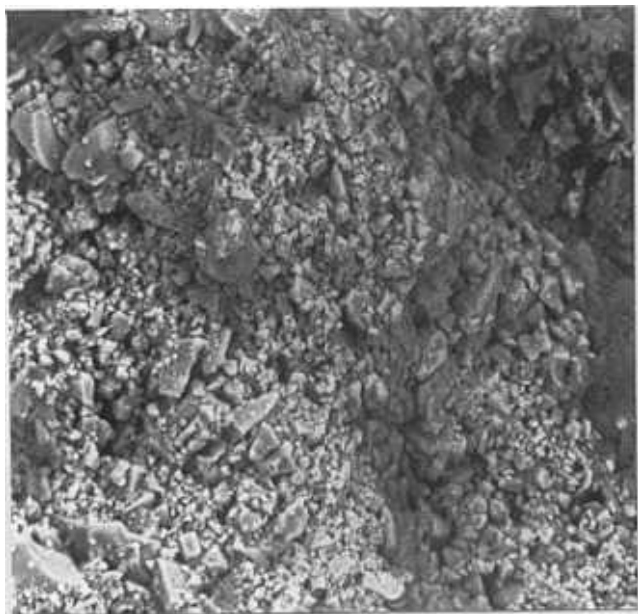


Figura 239.- Fotografía obtenida por M.E.B. a 20000 aumentos correspondiente al precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente a 1000°C.

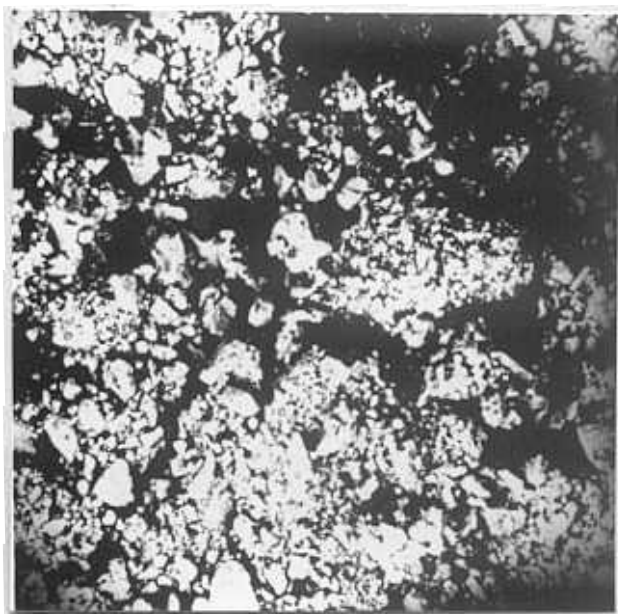
V.1.2.3.- M.E.B. EN GELES DE DIFERENTE RELACIÓN MOLAR SÍLICE/ZIRCONA TRATADOS TÉRMICAMENTE.

La diferente relación molar TEOS/TPOZ produce cambios en la estructura final del producto que dependen estrictamente de dicha relación.

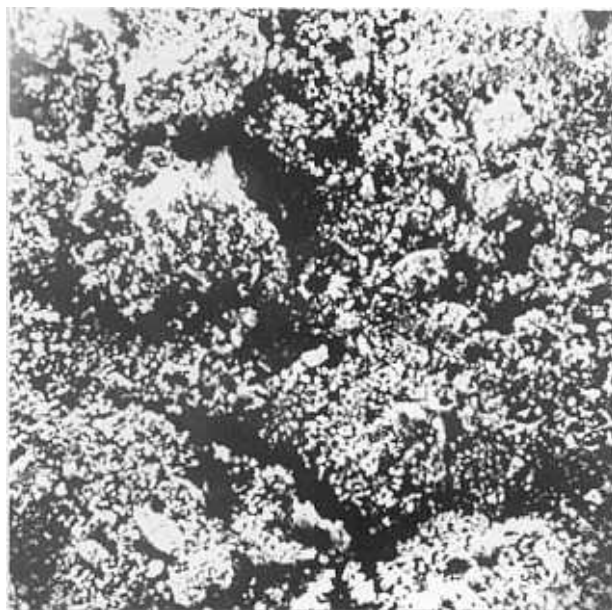
En la figura 240 se presentan las fotomicrografías correspondientes a las relaciones molares 84/16, 50/50 y 25/75 tratadas térmicamente a 700°C a 500 aumentos.



A)



B)



C)

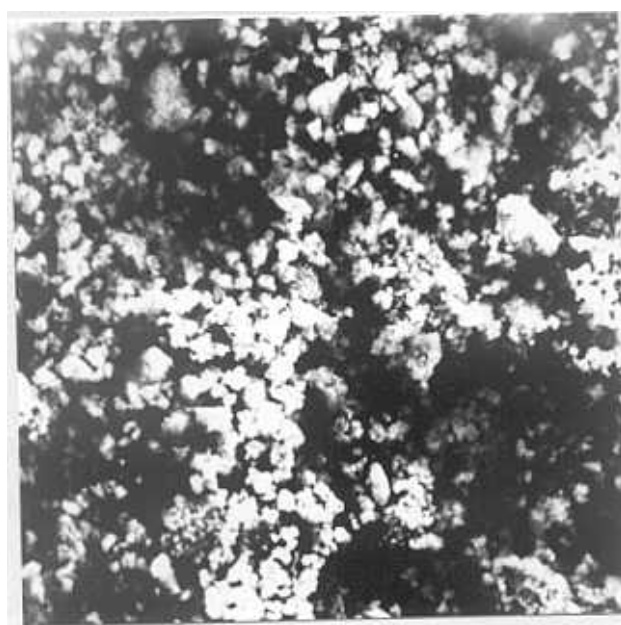
Figura 240.- Fotografías obtenidas por M.E.B. a 500 aumentos correspondientes a las muestras de diferente relación molar sílice/zircona tratadas térmicamente a 700°C donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.



A)

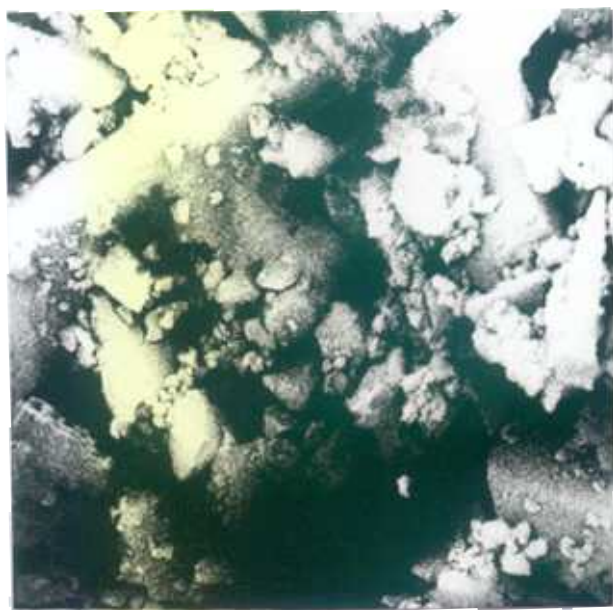


B)

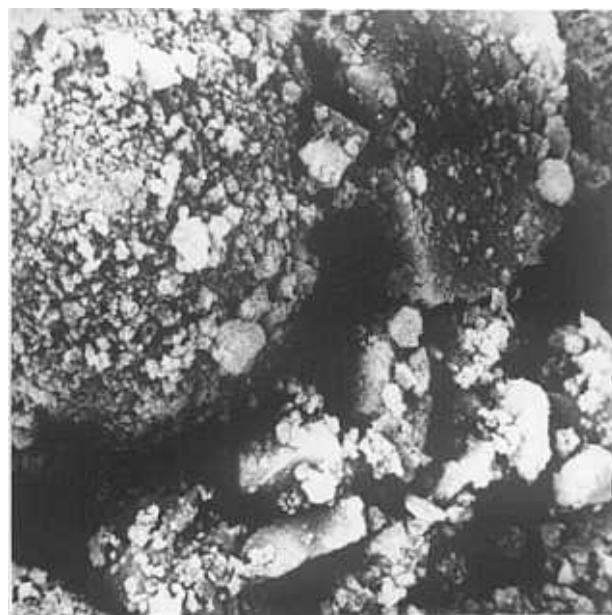


C)

Figura 241.- Fotografías obtenidas por M.E.B. a 2000 aumentos correspondientes a las muestras de diferente relación molar sílice/zircona tratadas térmicamente a 800°C donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.



A)



B)

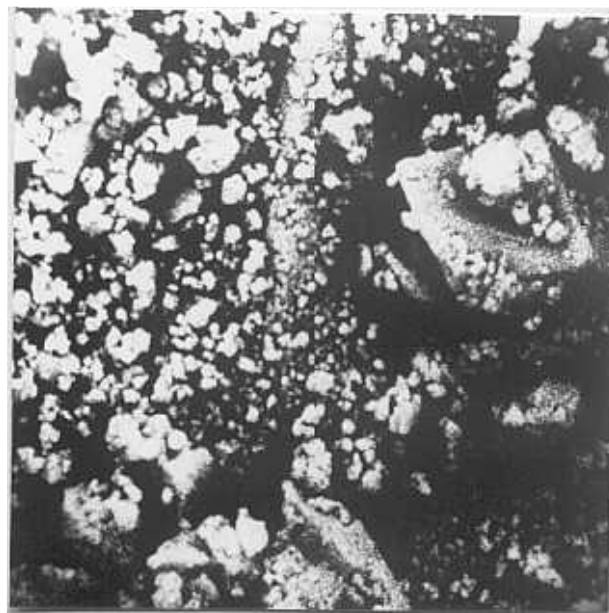


C)

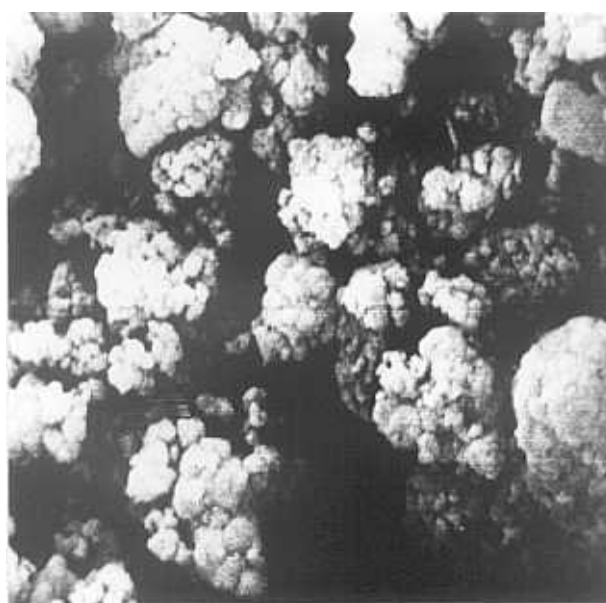
Figura 242.- Fotografías obtenidas por M.E.B. a 5000 aumentos correspondientes a las muestras de diferente relación molar sílice/zircona tratadas térmicamente a 900°C donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.



A)



B)



C)

Figura 243.- Fotografías obtenidas por M.E.B. a 10000 aumentos correspondientes a las muestras de diferente relación molar sílice/zircona tratadas térmicamente a 1000°C donde: A) 84/16, B) 50/50 y C) 25/75.

Mientras que en la relación 84/16 todas las partículas parecen ser muy homogéneas superficialmente no apreciándose ningún tipo de poros ni fracturas que pueden dar origen a la segregación de la zircona, en la relación 50/50 la presencia de una mayor cantidad de aglomerados induce a pensar que ha habido una segregación, es decir, se ha separado la zircona de la red tridimensional de sílice. Por este motivo, se aprecia en la difracción de Rayos X una cristalización en esta muestra cuando se la somete a la temperatura de tratamiento de 1000°C. Por su parte, la relación 25/75 al estar formada por una gran cantidad de aglomerados se observa muy claramente la presencia de una cierta porosidad como consecuencia de la unión entre las partículas. La forma de ellas se asemeja bastante a las de la muestra formada por zircona únicamente.

V.2.- ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.

INTRODUCCIÓN

Las representaciones normalmente utilizadas para las isotermas de adsorción-desorción, es decir, volumen adsorbido en función de la presión parcial, informan del tipo de la isoterma, de si esta posee microporos o mesoporos, o bien si la muestra es no porosa (180,183).

Desde el punto de vista cuantitativo, a partir de la isoterma se calcula el valor de V_m , volumen de una capa unimolecular, mediante el ajuste de BET (181) y en consecuencia el valor de la superficie específica, S_e , factor predominante en muchos procesos como por ejemplo en catálisis. Sin embargo, existen otros métodos de cálculo de dicho valor que se comentarán brevemente a continuación (180).

Método de Harkins y Jura (HJr).- Este método (169) está basado en la suposición de que la adsorción se realiza de igual forma que la producida por la condensación de los líquidos laminares obteniéndose una ecuación del tipo

$$\ln (P/P_0) = B - A/V^2 \quad [120]$$

donde el valor de la pendiente, A , está relacionado directamente con su superficie específica, no siendo necesario el conocimiento del valor del área molecular del gas utilizado. Para el nitrógeno, el valor de la superficie específica, S_e , viene dado por $S_e = 4,06 \cdot A$

Método V-t .- El fundamento de este método se basa en la relación entre el volumen adsorbido y el volumen de la monocapa, V_m . Representando esta relación en función del espesor de la capa, t , viene definido por una curva simple. Existen diferentes curvas t , como, por ejemplo, las de Halsey (170), Shull (171), Cranston-Inkley (172), Lippens (173) y Pierce (174), donde todas las curvas se basan en la misma representación, lo único que cambia es el espesor de la capa y el número de capas de nitrógeno adsorbido a una presión determinada.

El valor de la superficie específica se calcula a partir de la zona lineal de la representación V-t, de forma que, para el método de Shull, por ejemplo:

$$S_e = 15,47 (V/t) \quad [121]$$

Puesto que todos estos métodos están referidos a una isoterma estándar, si el sólido en

la representación V-t se comporta de igual modo que el sólido estándar se obtiene una línea recta que pasa por el origen de coordenadas. Si el sólido se comporta como micro o mesoporoso dicha representación sufre una desviación de la linealidad. Si es microporoso, la representación se desvía hacia la derecha y si es mesoporoso, la desviación es hacia la izquierda.

Todos estos métodos se utilizarán en el estudio de las isothermas experimentales obtenidas en este trabajo dándose los valores de la superficie específica obtenida así como su valor en la ordenada en el origen.

Método V- α . Este método ha sido desarrollado por Sing (177). Básicamente, todas las isothermas experimentales se comparan con un material patrón que es no poroso. Mientras que anteriormente el valor del espesor, t , está relacionado con el valor de V_m , en este método no se utiliza ni es necesario conocer dicho valor.

Se supone que la monocapa se ha completado para un valor de $P/P_0=0,4$ y por tanto $n/n_0,4$ es el valor de la representación α . Las representaciones de α en función del volumen adsorbido informan sobre el comportamiento de la muestra. Así, si las muestras son no porosas se obtiene de la representación una línea recta que pasa por el origen de coordenadas y de cuya pendiente se obtiene el valor de la superficie específica. $S_e=2,89 \cdot \text{pendiente}$.

Cuando las muestras son meso o microporosas la representación V- α se desvía de la linealidad.

El ajuste de la zona línea que pasa por el origen de coordenadas proporciona el valor de la superficie específica, al igual que en el método V-t. Sin embargo, ahora el ajuste de la segunda zona lineal proporciona el valor de la superficie de los mesoporos y de la superficie externa.

Si la muestra está compuesta tanto por microporos como por mesoporos, el ajuste a una recta de la segunda zona lineal proporciona un valor de ordenada en el origen que se corresponde con el volumen de los microporos.

Método de Dubinin-Radushkevich (DR). Este método (175,176) se utiliza únicamente para el cálculo del volumen de microporos a partir de la representación

$$\ln (V/p) = \ln V_p - D \ln^2 (P/P_0) \quad [122]$$

Mediante el ajuste a una recta se obtiene el valor de la constante D, que está relacionado con el volumen de los microporos.

V.2.1.- ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL GEL DE SÍLICE TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 244 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno para las muestras de sílice tratadas térmicamente a 700, 800, 900 y 1000°C.

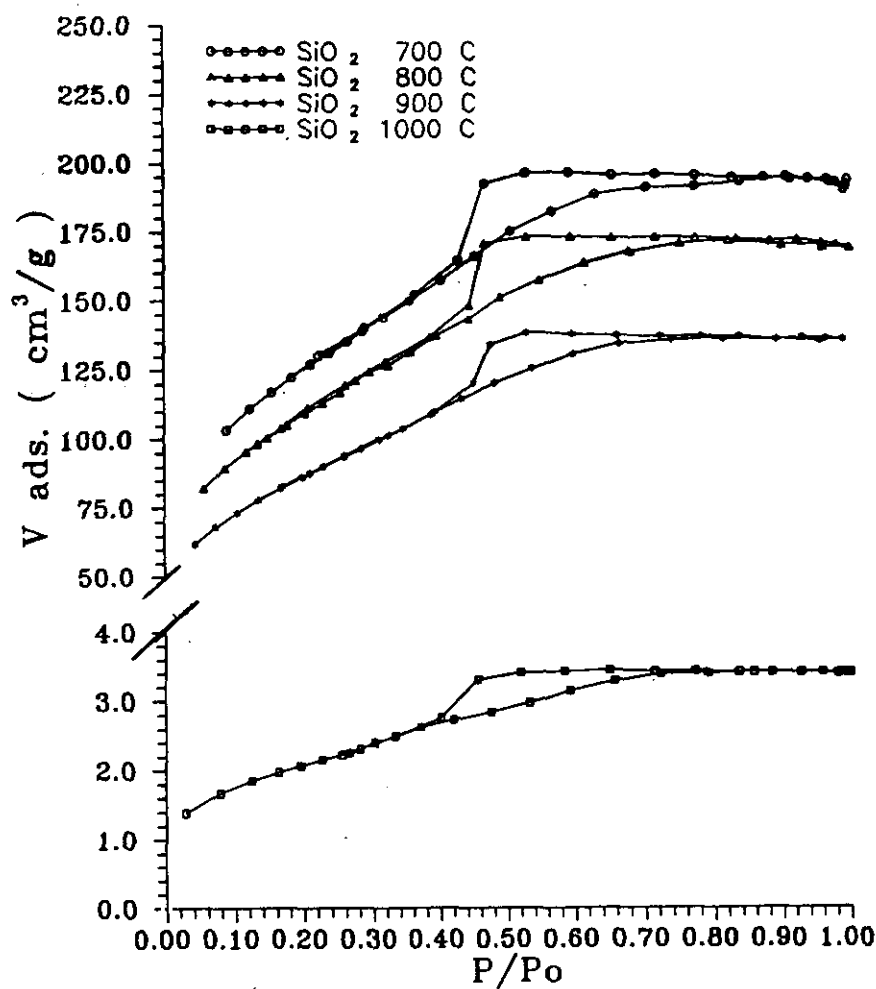


Figura 244.- Isotermas de nitrógeno de adsorción/desorción del gel de sílice tratado térmicamente.

Puede observarse claramente como todas ellas son completamente idénticas presentando una alta adsorción para bajas presiones relativas (P/P_0), hasta aproximadamente $0.5 P/P_0$, y a partir de dicha presión, la adsorción se hace bastante más lenta. Como puede comprobarse, a esta pequeña presión relativa se ha producido aproximadamente el 50% de la adsorción total de nitrógeno en cada una de las muestras. Por otra parte, también se advierte como a partir de $0.7 P/P_0$ la cantidad adsorbida se estabiliza, no aumentando en una cantidad apreciable. Por ejemplo, para la muestra de sílice tratada térmicamente a 700°C la cantidad adsorbida a partir de $0.7 P/P_0$ hasta llegar a la presión de saturación es de únicamente 2,4 cm³/g (STP) mientras

que hasta 0,7 P/P₀ la adsorción ha sido de 191,1 cm³/g (STP), por tanto, para una variación del 30% en la presión relativa, la cantidad adsorbida no sobrepasa el 1,2% del total.

La desorción que exhiben todas las muestras es totalmente análoga, presentando una zona prácticamente lineal entre la presión de saturación y aproximadamente 0,5 P/P₀. Sin embargo, entre este valor y 0,4 P/P₀ las muestras desorben de una forma muy acusada, es decir, se comportan como si todas ellas estuvieran formadas por poros de un tamaño muy determinado. Esto se calculará cuando se obtendgan las correspondientes distribuciones de poros.

Por lo que respecta a la isoterma de adsorción, esta se puede encuadrar según la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Teller) (178) como de Tipo 1 y es característica de superficies microporosas, donde la cantidad de nitrógeno adsorbida más bien es una medida de volumen de microporos, más que de la superficie de la monocapa. También, esta isoterma es característica de la adsorción sobre superficies muy energéticas. Dicha isoterma es conocida como isoterma tipo Langmuir.

Por lo que respecta a la isoterma de desorción, es decir, dependiente del ciclo de histéresis que presenta, puede incluirse dentro del Tipo B según la clasificación realizada por de Boer (182), en cuya clasificación se presentan cinco tipos de ciclos de histéresis para superficies porosas. Según esta clasificación, los poros serán de tipo capilar de paredes paralelas con un cuello estrecho y un ancho cuerpo.

Mediante el ajuste a la ecuación de BET en el rango de presiones de 0,05 a 0,3 P/P₀, se obtienen los parámetros característicos de las muestras dadas en la Tabla XXII.

TABLA XXII
Parámetros de BET para la muestra de sílice tatada térmicamente.

Tª(°C)	700	800	900	1000
V _m (cc/gr)	101,15	89,43	70,94	1,69
C _{BET}	186,83	117,72	170,48	148,61
r	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999

Como puede comprobarse, el ajuste a una recta de acuerdo con la ecuación de BET es prácticamente perfecto, de forma que se obtienen unos valores de V_m y C_{BET} bastante exactos. El valor de V_m disminuye lentamente entre 700°C y 900°C, pero cuando la muestra es tratada

a 1000°C dicho valor se hace muy pequeño, indicando que la superficie se ha modificado de tal forma que la adsorción de nitrógeno es muy reducida. Estos valores de V_m son los utilizados para el cálculo de la superficie específica, cuyos valores se comentarán más tarde.

Por lo que respecta a la constante C_{BET} , ésta es una constante de equilibrio a partir de la cual se obtiene la diferencia entre el valor de adsorción de la primera capa y las siguientes. Dicho valor de adsorción es máximo para la muestra tratada a 700°C cuyo valor es de 3,35 kJmol^{-1} y mínimo para la muestra tratada a 800°C de valor 3,05 kJmol^{-1} . Al ser los valores de C_{BET} tan elevados, implica que la adsorción se realiza preferentemente en una primera capa hasta completarla totalmente, para luego proceder a la adsorción en las restantes capas.

V.2.1.1.- ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL GEL DE SÍLICE TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 245 se representan las isothermas correspondientes a las muestras de sílice tratadas entre 700 y 1000°C según el método de HJr.

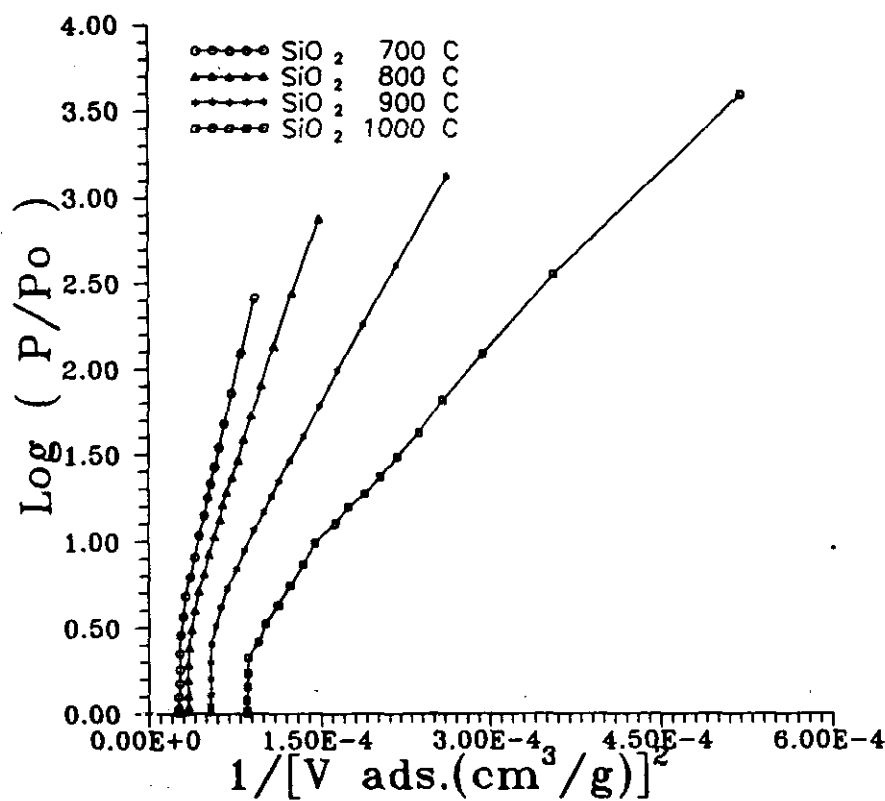


Figura 245.- Representación HJr para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre gel de sílice tratado térmicamente.

Todas las representaciones excepto la de 1000°C se comportan similarmente. Existe una zona lineal, en un amplio intervalo de presiones, indicando que la adsorción se produce uniformemente relleno todos los poros de las muestras. Sin embargo, existe un momento en el cual la representación cambia bruscamente, o mejor dicho, el valor del volumen adsorbido no varía por más que se aumente la presión parcial. Esto es debido a una variación muy fuerte en el valor de la presión bidimensional, es decir, aquella en la cual el gas se comporta bien como líquido o bien como vapor con las mismas propiedades. Cuando se produce este cambio tan brusco implica que toda la superficie del sólido se ha recubierto por moléculas de nitrógeno y a partir de aquí todas las demás se adsorben de una forma uniforme sobre las anteriores.

En la representación HJr para la muestra de sílice tratada a 1000°C se observa, además de lo comentado anteriormente, dos tramos lineales. Estos dos tramos se atribuyen a la existencia de más de un proceso de condensación. En este caso la superficie específica se debe calcular a partir del tramo lineal de más baja presión (180).

Si se comparan los valores de la superficie específica, Tabla XXIII, obtenidos por el ajuste de BET y el método HJr se observa como difieren en un alto porcentaje oscilando entre el 15 y 55% del valor estimado como correcto por el método de BET. Esto es debido a dos factores fundamentales que son: la cantidad $1/V^2$ es más sensible a errores que el valor obtenido del volumen adsorbido y el segundo es la no existencia de un intervalo de presiones único para cada muestra donde se pueda calcular el valor de la pendiente. En este caso, siempre se ha escogido el intervalo mayor de presiones donde el ajuste de una recta es mejor.

Dentro de las diferentes representaciones V-t, debido a la gran similitud que presentan entre ellas, únicamente se muestra la correspondiente a Lippens que es aquella en la cual el valor de la superficie específica se aproxima más al valor de BET. Además, cuando se realiza el cálculo de la distribución de poros en las diferentes muestras es necesario suponer un valor para la capa de nitrógeno adsorbido y este valor es el dado también por la ecuación de Lippens. En la figura 246 se muestra esta representación.

Al igual que con el método HJr, la superficie específica se calcula a partir de la zona lineal de menor presión parcial.

Todas estas representaciones muestran dos tendencias lineales bien claras. La primera de ellas se comporta al igual que la muestra estándar, es decir, de una forma lineal, sin embargo, a partir de una cierta presión, dicha linealidad cambia apareciendo una nueva zona que se desvía hacia la derecha. Esta desviación implica la presencia de microporosidad en la muestra.

Los valores obtenidos de la superficie específica, Tabla XXIII, se aproximan más, a los obtenidos por BET, para los métodos de Lippens y Pierce, desviándose en gran medida para el método de Halsey en el cual, como puede observarse, el valor de la ordenada en el origen es menor de 0 de forma que no es un buen método de ajuste. Los métodos de Shull y Lippens proporcionan, al igual que los métodos de Cranston & Inkley y Pierce, ordenadas en el origen positivas aproximándose más para el método de Pierce. Además poseen un rango de presiones parciales de ajuste más amplio para casi todas las muestras.

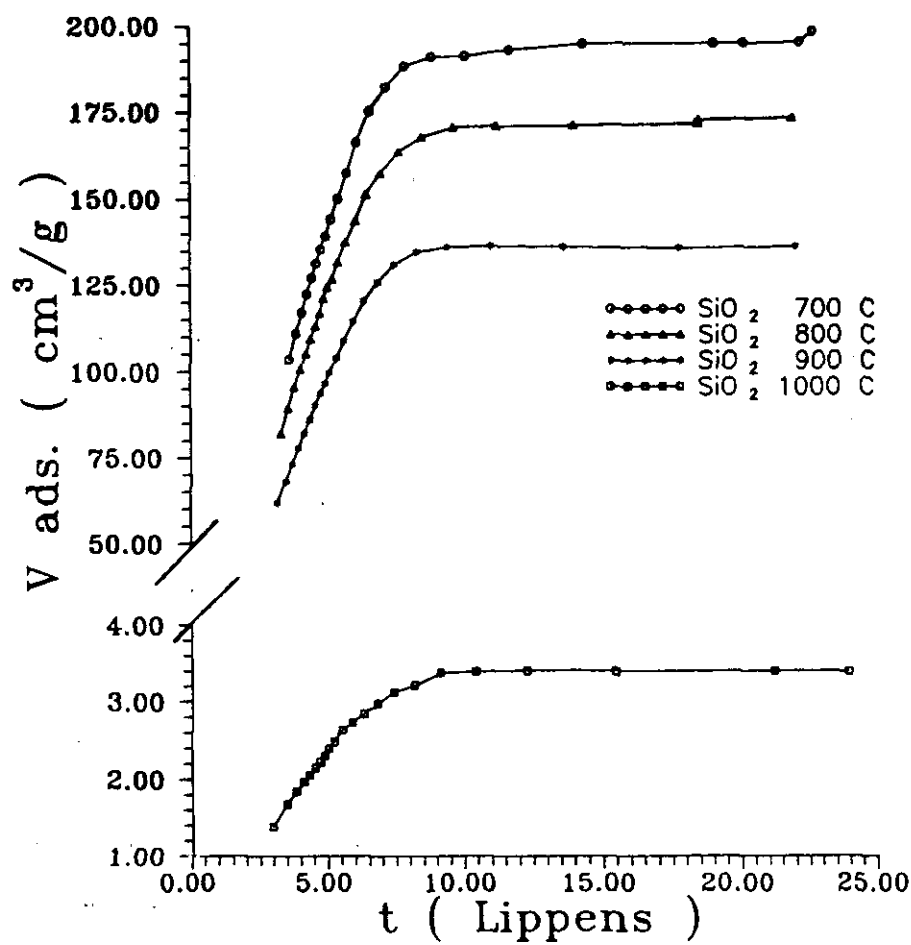


Figura 246.- Representación de Lippens para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre gel de sílice tratado térmicamente.

A partir de la segunda zona, zona que se desvía de la linealidad inicial a medida que aumenta el valor del espesor, puede calcularse la contribución de la superficie externa al valor total de la superficie específica mediante un ajuste por mínimos cuadrados a una recta, siempre que la muestra no presente mesoporos. Si la muestra los presenta, este ajuste proporciona el valor total de la contribución a la superficie específica total de los mesoporos y superficie externa.

Como puede comprobarse, para todos los métodos aplicados, dicho valor no es muy grande, por tanto, la muestra está formada prácticamente por superficie externa y microporos. De todas formas, si se toman ambas contribuciones, en ninguno de los métodos estudiados el valor de la superficie específica se aproxima al valor de BET. El más cercano es el de Pierce, y si se suman las dos contribuciones, el error cometido es de aproximadamente el 4% para la muestra tratada a 700°C y del 2% para la muestra tratada a 1000°C.

Cuando se aplica el método V- α a estas isotermas, se obtienen las representaciones mostradas en la figura 247.

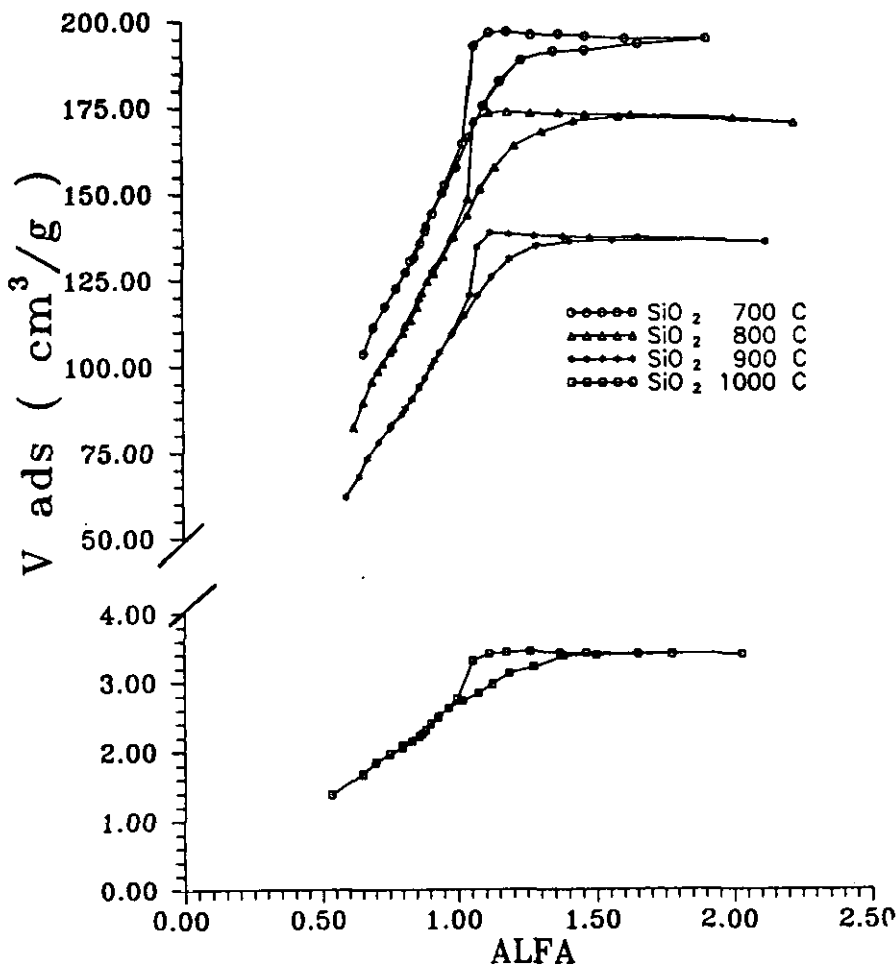


Figura 247.- Representación V- α de Sing para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre gel de sílice tratado térmicamente.

Todas ellas se comportan de igual forma que lo hace el método V-t, apareciendo una zona lineal hasta un valor aproximado de α de 1,2 lo que implica una presión parcial de 0,6 y posteriormente la representación se curva apareciendo la segunda zona lineal. Este tipo de representación indica que la muestra es microporosa.

TABLA XXIII

Valores de la Superficie Específica correspondiente al gel de sílice tratado térmicamente
obtenida mediante los diferentes métodos de cálculo

SiO ₂ 700°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S _e (m ² /g)	440,53	686,90	315,48	354,00	385,19	397,32	416,60	450,32
Ord. Orig.	5,3E-4	-0,23	-13,92	12,60	6,22	12,75	5,72	0,88
Coef. Corr.	0,9998	0,9998	0,9998	0,9997	0,9997	0,9994	0,9997	0,998
Intervalo presiones	0,09 0,287	0,09 0,505	0,09 0,63	0,09 0,45	0,09 0,45	0,09 0,45	0,09 0,505	0,12 0,40
S _{ext} (m ² /g)	---	---	2,70	6,31	13,00	4,35	8,01	20,81

SiO ₂ 800°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S _e (m ² /g)	389,47	587,39	333,89	339,34		378,20	376,77	396,00
Ord. Orig.	95E-5	-0,18	-38,66	1,55	1,18	2,46	1,03	-0,10
Coef. Corr.	0,9999	0,9990	0,999	0,999				
Intervalo presiones	0,056 0,298	0,046 0,55	0,056 0,39	0,056 0,32	0,056 0,44	0,056 0,30	0,056 0,49	0,12 0,30
S _{ext} (m ² /g)	---	---	0,88	5,90	9,50	1,78	4,05	20,15

TABLA XXIII (continuación)

SiO ₂ 900°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S _e (m ² /g)	308,96	451,57	247,67	269,17	279,24	300,78	293,05	314,48
Ord. Orig.	1,28E-4	-0,07	-23,3	0,86	0,09	1,33	2,29	0,81
Coef. Corr.	0,9999	0,9995	0,9995	0,9995	0,998	0,9996	0,9966	0,98
Intervalo presiones	0,074 0,285	0,044 0,43	0,044 0,60	0,044 0,43	0,044 0,54	0,044 0,34	0,044 0,60	0,17 0,26
S _{ext} (m ² /g)	---	---	0,1	0,7	1,7	0,58	2,1	4,13

SiO ₂ 1000°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S _e (m ² /g)	7,37	10,87	6,42	6,60	7,09	7,20	7,22	7,69
Ord. Orig.	3,97E-3	-0,07	-0,75	-0,008	-0,10	0,048	0,014	-0,028
Coef. Corr.	0,9999	0,998	0,9980	0,9984	0,9990	0,9990	0,996	0,997
Intervalo presiones	0,078 0,281	0,027 0,47	0,027 0,47	0,027 0,42	0,027 0,42	0,027 0,42	0,027 0,53	0,027 0,66
S _{ext} (m ² /g)	---	---	0,001	0,01	0,027	0,0086	---	--

Mediante el ajuste a una recta de α en función del volumen adsorbido se obtienen unos valores de la superficie específica, Tabla XXIII, los cuales son mayores que los dados por la ecuación de BET (entre un 2% para la muestra de 700°C y un 4% para la muestra tratada a 1000°C). Este ajuste se realiza con los puntos que tengan una ordenada en el origen más próxima a 0.

Es importante resaltar que tanto el método t como el método α presentan que la muestra tratada a 1000°C exhibe todavía microporos, si bien es cierto, como se comentará posteriormente, este valor es muy pequeño.

El valor de la superficie específica obtenida para todos los métodos aplicados disminuye con el aumento de la temperatura de tratamiento. Esta disminución es atribuida a la eliminación de los poros que forman la estructura vítrea, siendo mayor en el intervalo comprendido entre 900 y 1000°C que entre 700 y 800°C. Por tanto, la estabilidad superficial se produce al aumentar la temperatura.

El volumen de microporos se calcula a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR). En la figura 248 se muestran estas representaciones para el gel de sílice tratado térmicamente entre 700°C y 1000°C.

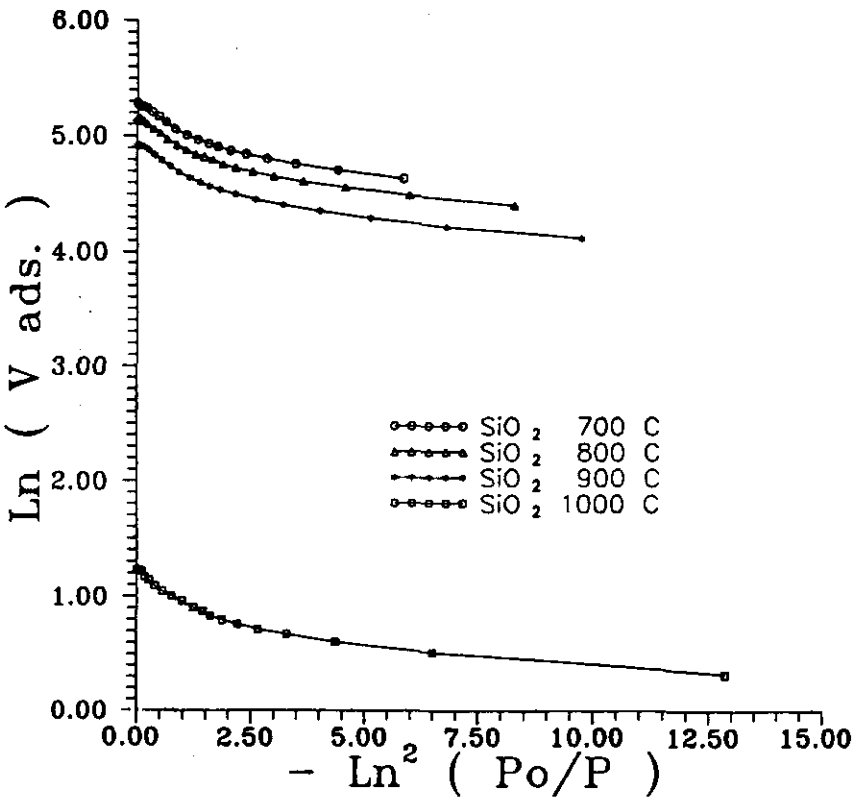


Figura 248.- Representación Dubinin-Radushkevich para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre gel de sílice tratado térmicamente.

Dicho volumen se calcula mediante el ajuste por mínimos cuadrados a una recta de la zona más baja de presiones y extrapolando a $P/P_0=1$. Este valor también puede obtenerse a partir de las representaciones $V-t$ y $V-\alpha$ a partir del ajuste a una recta de la zona lineal. Mediante este ajuste, se obtiene un valor de la ordenada en el origen, que debe ser positiva, valor que se corresponde con el volumen de gas adsorbido por los microporos. El valor del volumen condensado de nitrógeno dentro de los mismos se calcula multiplicando el valor de la ordenada en el origen por el factor 0,001547. En la Tabla XXIV se dan los valores del volumen de microporos obtenidos a partir de la ecuación DR, $V-t$, de Lippens y Pierce y $V-\alpha$.

TABLA XXIV
Volumen de microporos en las muestras de sílice tratadas
térmicamente.

V_{mic} (cc/g)	SiO ₂ 700°C	SiO ₂ 800°C	SiO ₂ 900°C	SiO ₂ 1000°C
D.R.	0,216	0,177	0,135	0,003
Lippens	0,019	0,004	0,002	0
Pierce	0,0090	0,0020	0,003	0
α	0,024	0,014	0,007	0,004

Como puede observarse, tanto el método t como el método α proporcionan valores que difieren en gran medida de los dados por la ecuación DR. Esto es debido en gran medida a que la ecuación DR fue desarrollada inicialmente para sólidos microporosos mientras que los métodos t y α son métodos aproximados en los que se compara la isoterma experimental con una isoterma teórica no porosa. Probablemente, esos métodos den mejores resultados cuando se apliquen a muestras que presenten poca microporosidad. El volumen de microporos obtenido por DR disminuye a medida que aumenta el tratamiento térmico. Los poros, por efecto de la temperatura, se van cerrando. La disminución en el volumen alcanza el 22% al pasar de 700 a 800°C y de un 31% al tratar la muestra a 900°C. De todas formas, a 900°C la presencia de microporosidad es muy importante. La muestra tratada a 1000°C presenta todavía una cierta porosidad lo que corrobora las representaciones $V-t$ y $V-\alpha$ obtenidas, y es la causa de que la isoterma de adsorción se comporte como Tipo 1.

Las distribuciones de poros de las muestras se han calculado a partir del método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (179). Este método supone que todos los poros tienen forma cilíndrica. En la figura 249 se presentan dichas distribuciones para las cuatro muestras estudiadas.

Estas distribuciones muestran la presencia de mesoporos de tamaños muy definidos comprendidos entre 10 y 16 Å de radio medio. Este tipo de poros se mantienen incluso para la muestra tratada a 1000°C. La forma de la isoterma de desorción presenta, como se vio anteriormente un ciclo de histéresis muy definido, es decir, la evacuación del nitrógeno se produce a una presión muy determinada, lo cual implica unos poros de tamaño muy definido. Es importante tener en cuenta que estos radios de poros se encuentran prácticamente en el límite de detección y si hubiese un método conveniente para la determinación de la microporosidad las diferentes representaciones hubiesen continuado mostrando probablemente una amplia zona de desorción de los microporos.

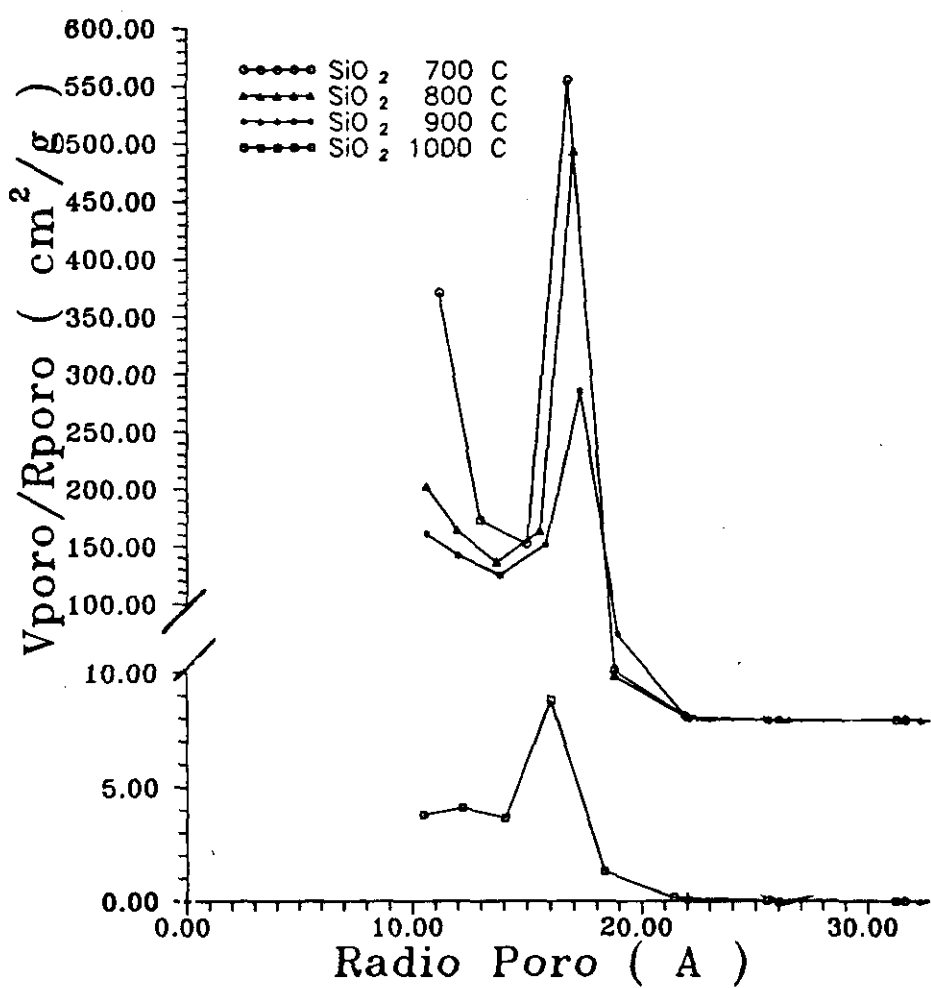


Figura 249.- Distribución de poros para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre gel de sílice tratado térmicamente.

A partir de la distribución de poros es posible calcular la contribución de los mesoporos a la superficie específica total de la muestra, así como el volumen de nitrógeno adsorbido por los mismos. En la Tabla XXV se presentan dichos valores.

Si se comparan los valores de la superficie específica obtenidos por BET y a partir de la distribución de poros, se observa como este último valor es aproximadamente entre un 60% para la muestra tratada a 700°C y un 50% para la muestra tratada a 1000°C. Por tanto este mismo porcentaje es la contribución de los mesoporos a la superficie específica total. En el caso del volumen de los mesoporos y microporos se observa que estos están aproximadamente en la misma relación.

TABLA XXV

Superficie y volumen de mesoporos para la muestra de sílice tratada térmicamente.

T° (°C)	700	800	900	1000
S _p (m ² /g)	250,000	235,624	101,133	4,878
V _p (cc/g)	0,183	0,170	0,120	0,003

V.2.2.- ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 250 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de las muestras del precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente a 300, 500, 900 y 1000°C.

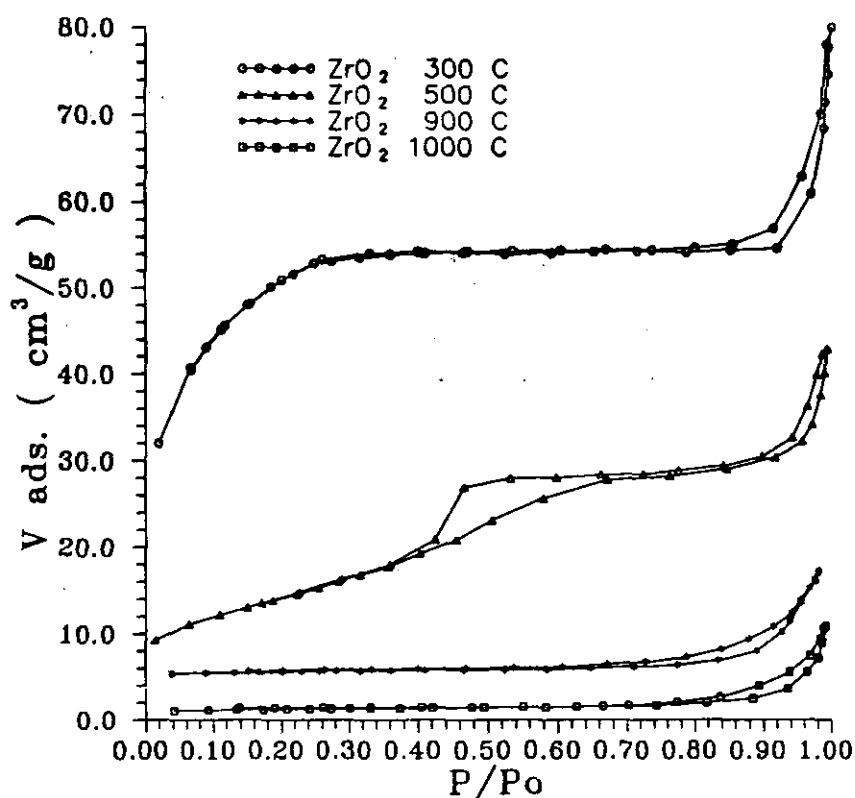


Figura 250.- Isothermas de nitrógeno de adsorción/desorción del precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.

Como se comentó en el apartado experimental dedicado a estas muestras, se eligieron dichas temperaturas de acuerdo con los procesos de cristalización que presentan los precipitados de hidróxido de zirconio. Así, a 300°C el $\text{Zr}(\text{OH})_4$ es amorfo, a 500°C comienza a aparecer fase tetragonal, a 900°C surge la fase monoclinica pero en su mayor parte es tetragonal, y a 1000°C ocurre el fenómeno contrario, es decir, la fase mayoritaria es la monoclinica existiendo una pequeña cantidad de fase tetragonal.

Como puede observarse, esta muestra presenta una gran variedad en la forma de las isothermas de adsorción-desorción. Así, la muestra tratada térmicamente a 300°C se comporta como una isoterma tipo I característica de microporos, la muestra tratada a 500°C es del tipo I y IV característica de adsorción en microporos seguida de condensación capilar en mesoporos,

mientras que las restantes son del tipo IV características de sólidos mesoporosos.

La isoterma de adsorción de la muestra tratada térmicamente a 300°C presenta una alta adsorción hasta la presión parcial de 0,3, a partir de la cual comienza una zona de estabilización que se extiende hasta la presión parcial de 0,9, presión a partir de la cual vuelve a aumentar la cantidad adsorbida.

La isoterma de adsorción de la muestra tratada a 500°C presenta dos zonas bien diferenciadas. La primera de ellas comprendida entre el inicio de la adsorción y aproximadamente 0,7 P/P_0 , donde adsorbe nitrógeno de forma continua y siendo prácticamente lineal, mientras que a partir de dicha presión parcial y hasta $P/P_0=1$ se comporta de igual forma que lo hacía la isoterma anterior.

Las isotermas de adsorción de las muestras tratadas a 900°C y 1000°C se comportan de forma análoga, presentando un leve incremento del volumen adsorbido hasta 0,8 P/P_0 , y a partir de esta presión dicho volumen se incrementa de forma acusada.

Todas las isotermas presentan una disminución del volumen de nitrógeno adsorbido total a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Esta disminución puede ser interpretada como consecuencia de la reordenación estructural que sufre el $Zr(OH)_4$ con el tratamiento térmico, lo cual es originado por la cristalización de la muestra, ya que tiende hacia la fase más estable, de forma que la estructura se va cerrando. Sin embargo, el cambio de fase tetragonal a fase monoclinica no conlleva una gran disminución del volumen adsorbido por lo que es más probable que la disminución en la adsorción sea debida al colapso de poros.

Las isotermas de desorción de la muestra tratada a 300°C se comportan igual que la isoterma de adsorción, descendiendo el volumen adsorbido hasta 0,9 P/P_0 , para luego convertirse en una zona estable.

La isoterma de desorción de la muestra tratada a 500°C se comporta de forma diferente. Ambas ramas, adsorción y desorción, son análogas hasta 0,7 P/P_0 , y a partir de esta presión la isoterma de desorción mantiene su volumen de nitrógeno adsorbido para luego eliminarlo rápidamente a una presión parcial de aproximadamente 0,4. Por tanto es de esperar que la distribución de poros de la misma sea muy nítida, presentando poros de un tamaño muy determinado.

Por lo que respecta a las isotermas de desorción de las muestras tratadas a 900°C y 1000°C, ambas se comportan de igual forma, siendo paralelas a la isoterma de adsorción hasta que se unen a una presión parcial de 0,7. Este pequeño ciclo de histéresis es característico de sólidos mesoporosos en su mayor parte.

Mediante el ajuste a la ecuación de BET en la zona de presiones parciales 0,05 a 0,3 se obtienen los valores de los parámetros característicos, recogidos en la Tabla XXVI.

TABLA XXVI

Parámetros de la ecuación BET para el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.

T°(°C)	300	500	900	1000
V_m(cc/gr)	42,41	11,68	1,27	1,04
C_{BET}	129,81	113,38	-183,58	-5849,95
r	0,9999	1	1	1

El valor del parámetro V_m disminuye apreciablemente al aumentar de la temperatura de 300°C a 500°C. Esta disminución es de aproximadamente del 72%. Como se ha comentado anteriormente, en este intervalo de temperaturas se produce la transformación de fase amorfa a fase tetragonal, por tanto, es de esperar que esta reordenación estructural conlleve la pérdida o la contracción de poros. Sin embargo, hay un factor que es bastante importante y que parece no influir en gran medida. Este factor es la disminución del contenido en agua. Mediante la deconvolución gaussiana de los espectros infrarrojo de estas muestras se observó la eliminación de cierta parte del agua existente en las muestras. Es de esperar que este hecho genere poros que hagan aumentar el valor de V_m y en consecuencia el valor de la superficie específica. Sin embargo, ocurre el caso contrario, es decir, la disminución de este valor. Por tanto, es muy probable que el agua eliminada sea agua de hidratación que se encuentra entre las partículas o bien fisisorbida y no el agua que se encuentra unido a grupos OH mediante puente de hidrógeno, o bien agua que se encuentra ocluida en los poros.

El valor de V_m para las muestras tratadas a 900°C y 1000°C disminuye, lo que es consecuencia de la sinterización de las partículas así como una contracción de los poros por efecto de la temperatura.

El valor de la constante C_{BET} es elevado, mayor de 100 para las muestras tratadas a 300°C y 500°C, lo que da lugar a un calor de adsorción de 3,11 kJmol⁻¹ y 3,02 kJmol⁻¹ respectivamente. Por tanto, la adsorción se produce preferentemente sobre la primera capa continuando, cuando ésta se encuentra recubierta, con las siguientes. Sin embargo, dicho valor para las muestras tratadas a 900°C y 1000°C es muy pequeño o incluso negativo lo que indica que dicha adsorción no es preferencial. Valores negativos es posible encontrarlos cuando el error experimental del equipo de medida es grande en la zona de bajas presiones para muestras de pequeña superficie específica.

V.2.2.1.- ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 251 se muestran las representaciones HJr para todas las muestras estudiadas.

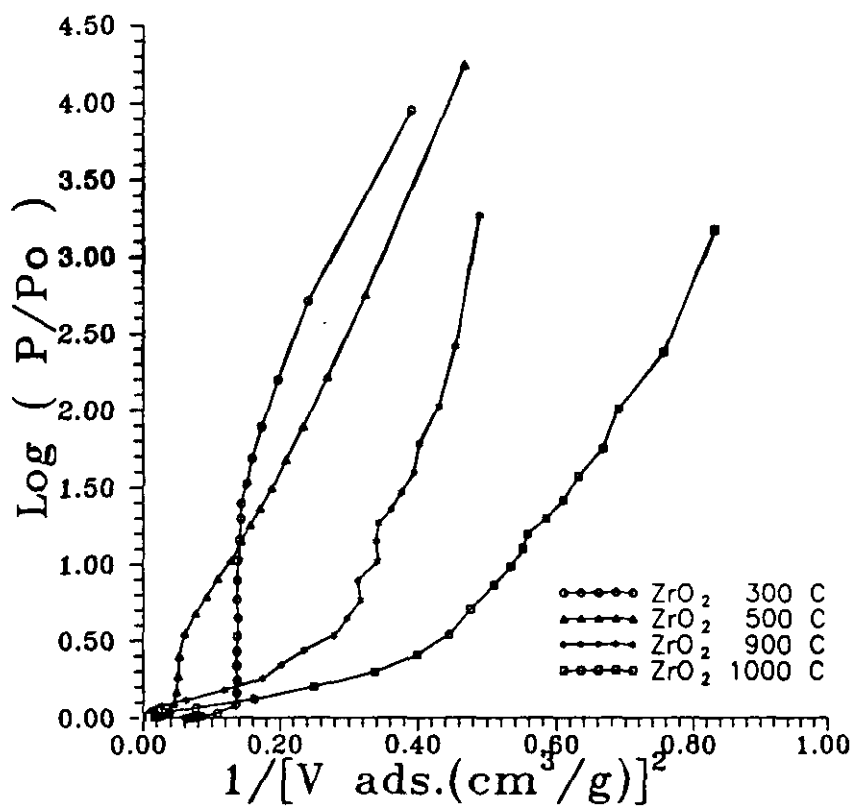


Figura 251.- Representación HJr para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.

La representación para la muestra tratada a 300°C muestra, al igual que en el caso de la sílice, una zona lineal a baja presión parcial donde la adsorción se realiza de una forma progresiva. Cuando se alcanza un valor de P/P_o de aproximadamente 0,25, se produce un gran cambio en la representación que se atribuye a una variación en la presión bidimensional del nitrógeno adsorbido. Esto es debido, como ya se comentó anteriormente, a que las moléculas de nitrógeno se van adsorbiendo sobre los centros más activos de la superficie hasta completar la misma, de forma que cuando ésta se completa, la superficie se comporta homogéneamente, dando lugar a este gran cambio en el comportamiento del nitrógeno adsorbido. Puede decirse que en este cambio se han llenado todos los poros presentes en la muestra y a partir de este momento todas las moléculas de nitrógeno que se suministran al sistema se adsorberán

formando multicapas. Por esto es debido la segunda zona lineal que aparece desde una presión parcial de 0,9 hasta la saturación. Aquí no existe ningún cambio en la presión bidimensional. Es importante decir que este cambio se produce en un amplio rango de presiones parciales.

En la representación correspondiente a la muestra tratada a 500°C se observa la misma tendencia que en la muestra anterior, es decir, una zona lineal pero ahora comprendida entre 0,06 y 0,5 P/P_0 , es decir, es más amplia.

También se produce este cambio de la presión bidimensional, si bien es cierto que se produce de una forma menos acusada, hasta aproximadamente la presión de saturación. Esto implica que la superficie de esta muestra es más homogénea que la anterior.

Cuando se trata térmicamente la muestra entre 900 y 1000°C, la representación HJr cambia por completo. Puede considerarse que existen dos zonas lineales y aquella que más se aproxime a 0 en la ordenada en el origen será la que se utilice para el cálculo de la superficie específica. En ambas muestras no se produce ningún cambio tan acusado como en las dos anteriores lo que implica que la superficie de estas muestras está más homogeneizada.

Puede decirse que el salto brusco que presentan las muestras tratadas a 300 y 500°C es debido en su mayor parte a una gran heterogeneidad superficial, donde existen un gran número de centros activos. A medida que la muestra va cristalizando, (a 300°C la muestra es amorfa, a 500°C comienza a aparecer fase tetragonal, y a 1000°C la fase tetragonal se convierte en monoclinica), la mayor ordenación tanto estructural como superficial modifica el fenómeno de la adsorción, dando lugar una superficie prácticamente libre de centros preferenciales de adsorción.

Las representaciones V-t se comportan de forma análoga a como lo hacen las representaciones HJr, es decir, puesto que cada muestra se corresponde con un tipo de adsorción determinado, excepto las de 900 y 1000°C que son del mismo tipo, las representaciones V-t también se modifican con el tratamiento térmico.

En la figura 252 se muestra la representación V-t de Lippens.

Todas las representaciones, para la muestra tratada a 300°C, presentan una primera zona lineal hasta un intervalo de presión parcial aproximado de 0,22, momento en el cual sufre una desviación de tipo cóncavo, lo que implica la presencia de microporos. Sin embargo, a una presión parcial elevada la desviación que sufre la curva es de tipo convexo. Esta desviación es consecuencia de la condensación capilar en otro tipo de poros.

La muestra tratada a 500°C se comporta de una forma análoga a la de 300°C, si bien es cierto que el cambio de pendiente se produce a una mayor presión parcial y un menor valor de volumen de nitrógeno adsorbido, es decir, se necesita un menor volumen de nitrógeno para

poder llenar todos los microporos existentes en la muestra, disminución que puede ser producida bien por el tratamiento térmico o bien por el comienzo de la cristalización de la muestra.

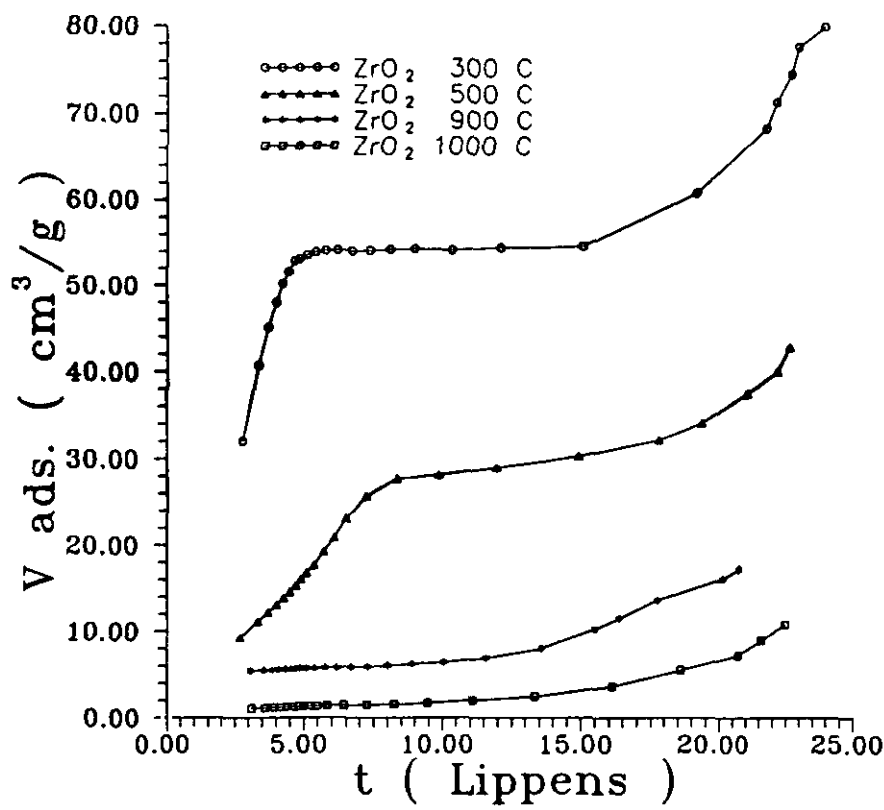


Figura 252.- Representación de Lippens para las isoterma de adsorción de nitrógeno sobre el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.

Cuando el tratamiento térmico realizado sobre las muestras es elevado, 900°C y 1000°C, las representaciones V-t cambian por completo con respecto a las anteriores. Ahora estas representaciones presentan la pérdida total de microporos, pero se observa la presencia de mesoporos como se corresponde con la desviación experimental de tipo convexo. Al igual que en las anteriores existe una primera zona lineal a partir de la cual se calcula el valor de la superficie específica

En la Tabla XXVII se exponen los valores de la superficie específica calculada por el método de BET así como por los diferentes V-t y HJr. Como puede observarse, el valor de la superficie específica por el método HJr difiere en más del 50% para la muestra tratada a 300°C con respecto a BET. Sin embargo, se va aproximando a medida que la muestra va perdiendo microporos, hasta hacerse prácticamente del mismo orden en la muestra tratada a 1000°C. Por tanto, puede decirse que el método HJr únicamente es válido en aquellas muestras que no presentan microporos en su estructura. En el caso de los métodos V-t ocurre totalmente lo

contrario. Los valores más próximos a la superficie de BET se obtienen cuando la muestra es microporosa siendo los más cercanos a los métodos de Lippens y Pierce. Cuando la muestra pierde los microporos, los diferentes métodos proporcionan una superficie específica menor que la calculada por BET. Esto es debido a que el ajuste a una recta no es muy claro de forma que dependiendo de los puntos que se tomen, se obtiene un valor de la superficie u otro. En todos los casos el ajuste se realizó con el mayor número de puntos posibles que mejor se aproximan al valor 0 de la ordenada en el origen.

En la figura 253 se presentan las representaciones $V-\alpha$.

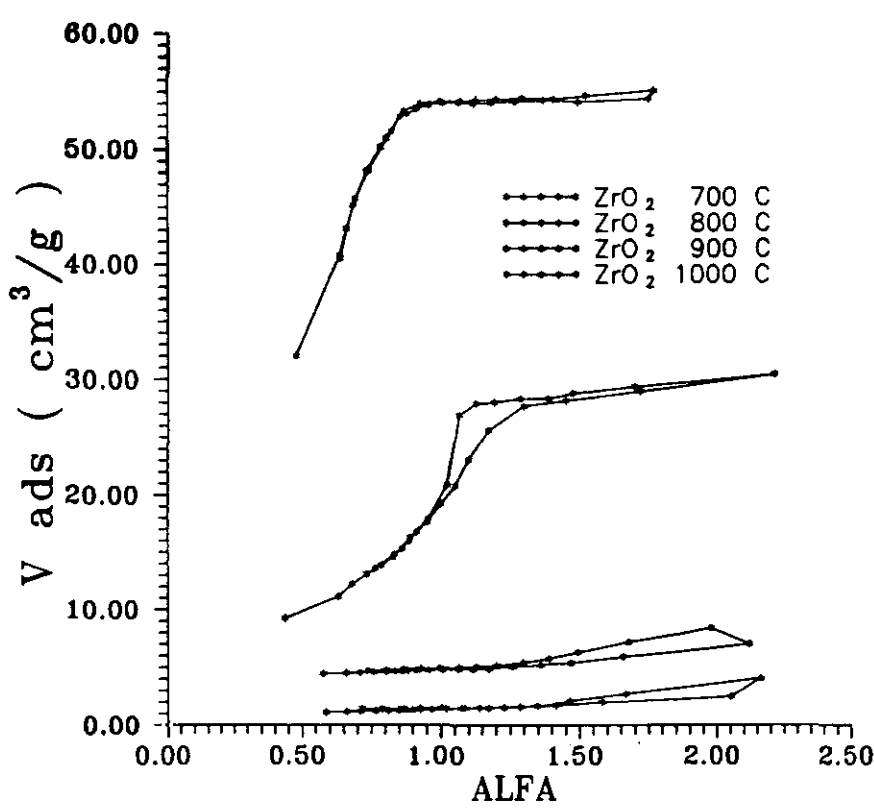


Figura 253.- Representación de $V-\alpha$ de Sing para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.

La muestra tratada a 300°C se caracteriza por ser microporosa puesto que la curva se hace cóncava. La muestra tratada a 500°C presenta una representación típica de mesoporos puesto que, a partir del tramo lineal inicial, la curva se hace convexa. La muestras tratadas a 900 y 1000°C se comportan también como mesoporosas.

TABLA XXVII

Valores de la Superficie Específica correspondiente al precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente obtenida mediante los diferentes métodos de cálculo.

ZrO₂ 300°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_e (m²/g)	186,10	314,00	153,00	165,00	174,2	182,78	188,79	182,016
Ord. Orig.	1,8E-4	-0,7	-16	0,76	-2,1	0,05	-2,48	1,65
Coef. Corr.	0,9999	0,9996	0,990	0,991	0,992	0,991	0,992	0,996
Intervalo presiones	0,067 0,186	0,111 0,247	0,019 0,247	0,019 0,247	0,019 0,218	0,019 0,218	0,019 0,218	0,02 0,218
S_{ext} (m²/g)	---	---	0,56	1,06	1,38	0,987	1,56	3,164

ZrO₂ 500°C	BET	HJr	Halsey	Shull(*)	Cr & Ink(*)	Lippens	Pierce	α
S_e	50,850	73,85	52,11	44,30	47,16	48,64	51,23	50,71
Ord. Orig.	7,55E-4	-0,01	-8,45	0,28	-0,198	0,578	-0,32	0,136
Coef. Corr.	0,9999	0,997	0,993	0,998	0,998	0,999	0,997	0,997
Intervalo presiones	0,064 0,285	0,06 0,505	0,014 0,672	0,014 0,357	0,014 0,357	0,014 0,357	0,014 0,357	0,064 0,256
S_{ext} (m²/g)	---	---	7,51	7,06	10,01	6,15	11,57	8,64

(*) Dos zonas de ajuste.

TABLA XXVII (continuación)

ZrO ₂ 900°C	BET	HJr	Halsey(*)	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S _e (m ² /g)	5,170	4,46	2,10	2,12	2,25	2,32	2,45	4,558
Ord. Orig.	-0,0127	0,04	0,67	0,94	0,91	0,95	0,91	0,076
Coef. Corr.	0,9995	0,996	0,996	0,992	0,990	0,999	0,991	0,997
Intervalo presiones	0,09 0,28	0,774 0,939	0,316 0,774	0,41 0,774	0,038 0,316	0,038 0,316	0,038 0,316	0,466 0,774
S _{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

ZrO ₂ 1000°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S _e (m ² /g)	4,008	3,71	1,68	1,678	1,80	1,83	1,96	3,43
Ord. Orig.	-0,0176	0,001	0,506	1,72	0,69	0,73	0,69	0,084
Coef. Corr.	0,999	0,996	0,996	0,998	0,996	0,995	0,996	0,995
Intervalo presiones	0,09 0,27	0,743 0,992	0,04 0,37	0,04 0,37	0,04 0,37	0,04 0,37	0,04 0,37	0,66 0,88
S _{ext} (m ² /g)	--	--	5,35	1,32	1,60	1,34	1,78	---

Si se comparan los métodos V-t de Lippens y Pierce con el método α , puede observarse como, para la muestra tratada a 300°C, el método V-t indica que es microporosa y mesoporosa mientras que el método α indica que únicamente es microporosa. Esta diferencia en la interpretación se intentará explicar cuando se muestre la distribución de poros. En el caso de la muestra tratada a 500°C ocurre lo mismo, es decir, se aprecia con una mayor nitidez que la muestra es microporosa y mesoporosa. Para las muestras tratadas a 900 y 1000°C ambos métodos se comportan de igual forma.

En cuanto al valor de la superficie específica calculada por el método α , Tabla XXVII, éste es prácticamente del mismo orden de magnitud que el obtenido por BET. Para las muestras de 900°C y 1000°C la desviación es aproximadamente del 14%. Este error puede ser atribuido a que para la obtención de la superficie específica se debe coger la zona lineal que más se aproxime a 0 en la ordenada en el origen. Puesto que la representación α no presenta una zona lineal definida, se utilizaron aquellos datos que cumplían la condición anterior, pudiendo no ser los más óptimos puesto que la isoterma se obtuvo con pocos puntos experimentales.

El cálculo del volumen de microporos se llevó a cabo a partir del ajuste a la ecuación de Dubinin-Radushkevich. En la figura 254 se muestra esta representación.

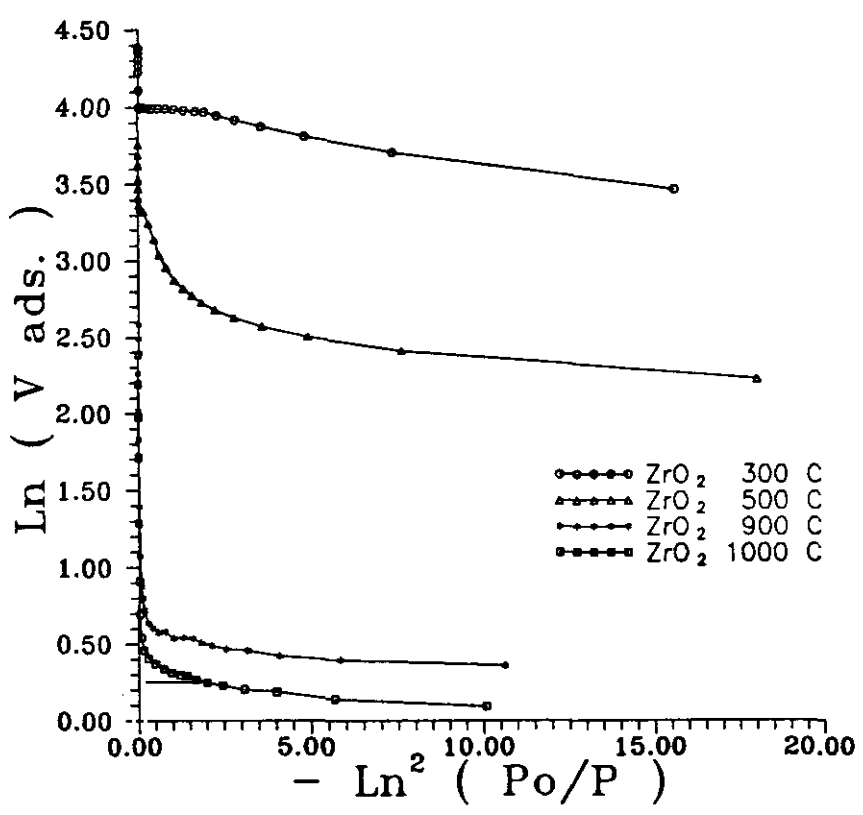


Figura 254.- Representación Dubinin-Radushkevich para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.

Puede observarse como la zona lineal es muy pequeña. También es posible dicho cálculo a partir de la ordenada en el origen de la representación V-t. En la Tabla XXVIII se dan los valores del volumen de microporos calculados por DR y por V-t para las ecuaciones de Lippens, Pierce y el método V- α .

TABLA XXVIII
Volúmenes de microporos de las muestras de hidróxido de zirconio
tratado térmicamente.

V_{mk}(cc/g)	ZrO₂ 300°C	ZrO₂ 500°C	ZrO₂ 900°C	ZrO₂ 1000°C
D.R.	0,088	0,023	0,003	0,002
Lippens	0,083	0,037	0,001	0,001
Pierce	0,082	0,034	0,001	0,001
α	0,082	0,000	0,001	0,001

La muestra tratada a 300°C presenta una alta microporosidad en relación con las restantes. Las muestras tratadas a 900 y 1000°C tienen un valor tan bajo que pueden ser consideradas como carentes de microporosidad. Al pasar de la muestra de 300 a 500°C, ésta microporosidad se ha reducido prácticamente por un factor de 4.

Comparando los valores obtenidos por DR y por el método V-t se observa que los valores son muy próximos para la muestra tratada a 300°C. Sin embargo, para la muestra tratada a 500°C esta diferencia se hace bastante acusada, siendo más alto el valor obtenido en los métodos V-t. Los valores del volumen de microporos calculados por el método α son aproximadamente iguales que en el método t salvo para la muestra tratada a 500°C, debido a que dicha representación no muestra una zona lineal muy clara que permita obtener un valor correcto de la ordenada en el origen.

En la figura 255 se presentan las diferentes distribuciones de poros para las cuatro muestras de ZrO₂.

La distribución de poros para la muestra tratada a 300°C presenta dos contribuciones. La primera, de un radio medio de 160 Å y la segunda y más importante, de radio medio inferior a 10 Å. Cuando la muestra se trata a 500°C el tamaño medio de los mesoporos más importante asciende hasta los 18 Å. Por tanto, mediante el tratamiento térmico la estructura evoluciona hacia la pérdida de microporos y un aumento considerable de los mesoporos. Cuando la muestra

es tratada a 900 y 1000°C puede observarse como los mesoporos tienen un mayor tamaño, siendo para la muestra tratada a 900°C de aproximadamente 70 Å de radio medio y de unos 75 Å para la muestra tratada a 1000°C. Además se observa como la cola que presenta la distribución se va haciendo cada vez más intensa, aumentando en anchura. Por tanto, como era de esperar, el efecto que produce el tratamiento térmico es una homogeneización de la porosidad superficial con la pérdida de microporos y una evolución hacia una muestra compuesta preferentemente por mesoporos de tamaño dependiente de la temperatura, es decir, a mayor temperatura mayor radio medio de mesoporos. Probablemente este cambio en la distribución de poros que presentan las muestras sea función del tipo de cristalización que ocurre con el tratamiento.

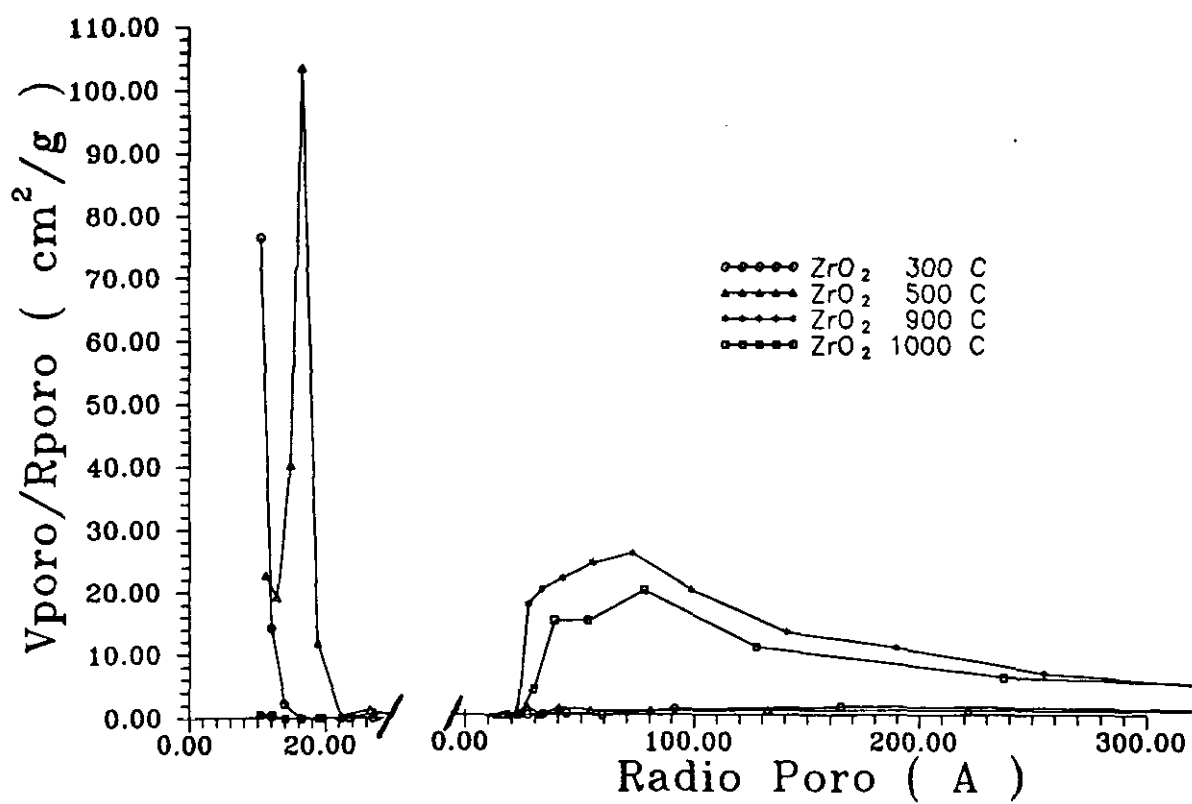


Figura 255.- Distribución de poros para las muestras del precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente.

A partir de esta distribución es posible calcular la contribución de los poros a la superficie específica de la muestra así como el volumen de nitrógeno adsorbido por los mismos. En la Tabla XXIX se dan los datos correspondientes.

Comparando los valores obtenidos con los valores hallados por el ajuste a BET se observa que para la muestra tratada a 300°C los mesoporos contribuyen aproximadamente 4

veces menos a la superficie específica que los microporos, es decir, la muestra es prácticamente microporosa. Sin embargo, cuando se observan los datos correspondientes a la muestra de 500°C, se aprecia que prácticamente toda la superficie específica es generada por los mesoporos. Esto está totalmente confirmado por las representaciones V- α y V-t. Los valores obtenidos para las muestras tratadas a 900 y 1000°C difieren en cierta medida a causa del bajo volumen adsorbido que presentan, con lo que al obtener la isoterma de desorción un pequeño error en la determinación de algún dato experimental se convierte en un gran error en la distribución de poros.

TABLA XXIX
Superficie y volumen de mesoporos para las muestras
de precipitado de hidróxido de zirconio tratadas térmicamente.

T° (°C)	300	500	900	1000
S _p (m²/g)	24,602	49,950	3,934	2,608
V _{mes} (cc/g)	0,050	0,059	0,019	0,015

V.2.3.- ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL GEL DE RELACIÓN SÍLICE/ZIRCONA 84/16 TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 256 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre la muestra de composición 84% de sílice - 16% zircona (84/16) tratada térmicamente a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.

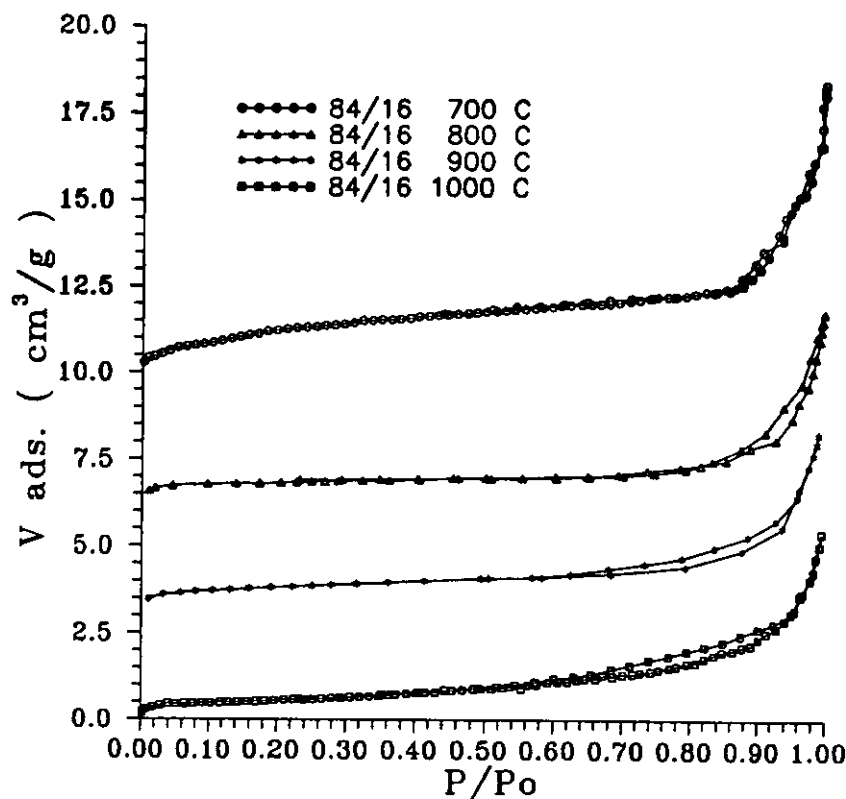


Figura 256.- Isothermas de nitrógeno de adsorción/desorción para las muestras del gel de relación sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.

Todas las muestras presentan isothermas de tipo IV representativas de sólidos mesoporosos, lo que es característico de una adsorción en multicapas. Como es sabido, y aunque ocurra una adsorción en multicapas, la monocapa se consigue en el punto de inflexión de la isoterma.

Aunque la proporción de sílice en la muestra es muy elevada, la adición de zircona en el medio modifica drásticamente el comportamiento respecto a la adsorción. Mientras que la muestra de sílice, comentada anteriormente, tratada a 700°C adsorbía a $P/P_0=1$ unos 200 cm^3/g aproximadamente, la muestra 84/16, tratada a la misma temperatura, únicamente adsorbe unos 8 cm^3/gr de nitrógeno, es decir, la adsorción ha disminuido del orden de 25 veces. Por tanto, la

adición de zircona al medio hace que se reduzcan en gran medida el número de poros así como la modificación en su tamaño.

La muestra de sílice como ya vimos era prácticamente microporosa mientras que esta muestra se comporta como mesoporosa.

Cuando se comparan las cuatro isotermas de adsorción se observa como la muestra que más adsorbe es la tratada térmicamente a 700°C, mientras que las restantes muestras presentan prácticamente la misma cantidad adsorbida total. La diferencia entre la cantidad adsorbida de las muestras tratadas a 700°C y 800°C es del 28%, disminuyendo hasta el 6% en las muestras tratadas entre 800°C y 900°C. La muestra tratada a 1000°C, únicamente adsorbe un 3% menos que la de 900°C. Por tanto, para un incremento de temperaturas de 300°C, la adsorción total se reduce en un 37% aproximadamente.

La adsorción máxima de nitrógeno se lleva a cabo entre 0,8 y 1 P/P₀, produciéndose una adsorción aproximada del 20% hasta la presión parcial de 0,8.

Por lo que respecta a las isotermas de desorción, puede observarse como no muestran ciclos de histéresis muy acusados. En las muestras tratadas a 700°C y 800°C dichos ciclos de histéresis son muy reducidos, mientras que en las muestras tratadas a 900°C y 1000°C presentan un pequeño ciclo de histéresis en el rango de presiones parciales comprendidas entre 0,9 y 0,6, presión a partir de la cual ambas isotermas de desorción coinciden totalmente con las de adsorción.

Por tanto, lo que se había comentado al principio respecto al tipo de isoterma de adsorción, la isoterma de desorción lo confirma en su totalidad, es decir, los geles de SiO₂-ZrO₂ 84/16 tratados entre 700°C y 1000°C son sólidos mesoporosos.

Mediante el ajuste a la ecuación de BET en el rango de presiones parciales de 0,05 a 0,3 se obtienen los parámetros característicos de las muestras, los cuales se recogen en la Tabla XXX.

TABLA XXX
Parámetros de la ecuación BET para el gel de relación sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.

Tª(°C)	700	800	900	1000
V _m (cc/gr)	1,03	0,63	0,68	0,44
C _{BET}	105,69	-84,12	189,38	330,68
r	0,998	0,9999	0,9999	0,9998

El ajuste realizado en dicho rango de presiones es bastante bueno, como indica el coeficiente de correlación. Se observa como el valor de V_m disminuye a medida que aumenta el tratamiento térmico, es decir, la cantidad de moléculas necesarias para completar una monocapa es menor, por tanto la superficie del sólido se modifica de tal forma que se va haciendo menos porosa. Sin embargo, existe una excepción y es en la muestra tratada a 800°C con respecto a la de 900°C, la cual presenta un menor valor de V_m . Este valor, puede resultar del propio error experimental, puesto que como se comentó en el apartado de técnicas, en el equipo utilizado se obtienen buenos valores de V_m y en consecuencia de la isoterma, para muestras que no posean una superficie específica baja, o lo que es lo mismo un valor de V_m bajo. En estas condiciones, el error experimental que alcanza el equipo puede ser mayor del 20%.

Excluyendo a la muestra tratada a 800°C, y por lo que respecta a la constante C_{BET} , ésta es bastante elevada, lo que indica que la adsorción se realiza preferentemente en la primera capa para luego continuar con las siguientes. Los valores del calor de adsorción van desde 4,2 kJmol⁻¹, para la muestra tratada a 700°C, hasta los 5,35 kJmol⁻¹, correspondientes a la muestra tratada a 1000°C. Por lo que respecta a la constante C_{BET} de la muestra de 800°C se observa que es negativa. Aunque hay algunos materiales que generan este tipo de valores, lo más correcto es pensar en lo ya comentado, es decir, en un error en la medida de acuerdo con las especificaciones del instrumento.

V.2.3.1.- ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL GEL DE RELACIÓN SÍLICE/ZIRCONA 84/16 TRATADO TÉRMICAMENTE.

Como se había visto anteriormente, las isotermas que presentaban estas muestras eran totalmente diferentes a las de los geles de la sílice a pesar de ser este componente el mayoritario. En la figura 257 se muestran las representaciones correspondientes a la ecuación HJr para las muestras tratadas entre 700 y 1000°C.

La curva que presenta la muestra tratada a 700°C consta de una zona lineal y a continuación una disminución progresiva no tan drástica como sufrían las muestras tanto de sílice como de zircona. Esto indica que la superficie es más homogénea en cuanto a la adsorción del nitrógeno. Las muestras tratadas a 800°C y 900°C se comportan de una forma totalmente diferente. Aparece de igual forma la zona lineal pero a continuación no existe un decrecimiento sino que más bien se observa una estabilización. No se aprecia ningún cambio importante en el comportamiento de la adsorción con respecto a la presión bidimensional.

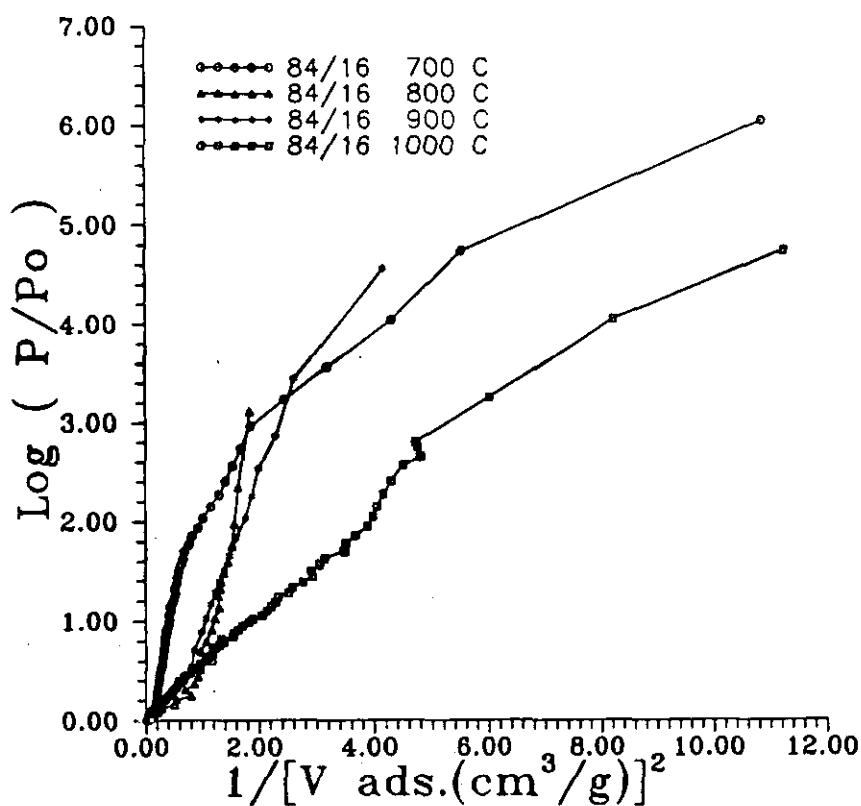


Figura 257.- Representación HJr para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.

Si se comparan los valores de la superficie específica obtenida por este método y BET, Tabla XXXI, se observa que para las muestras de 800°C y 900°C son prácticamente análogos. La diferencia existente en la muestra de 800°C es debida a que, como no presenta un intervalo de presiones bien definido en donde se comporte linealmente, el ajuste por mínimos cuadrados a una recta no se hace muy correctamente y de ahí su desviación. En este caso el coeficiente de correlación es menor de 0,99 lo que implica una cierta imprecisión en los resultados. Como esta ecuación se aplicó en un primer momento a la adsorción de líquidos sobre la superficie de los sólidos puede decirse que la adsorción del nitrógeno para estas muestras se comporta prácticamente de igual forma. El valor de la superficie específica para las muestras tratadas a 700°C y 1000°C son aproximadamente un 50% mayores que el dado por BET. También hay que decir que dicho ajuste se realizó sobre la zona más amplia posible que presentase mayor linealidad, lo que no quiere decir que sea la más exacta.

En las figuras 258 se muestra las representaciones V-t para el método de Lippens. El comportamiento que presenta esta curva indica que las muestras son mesoporosas.

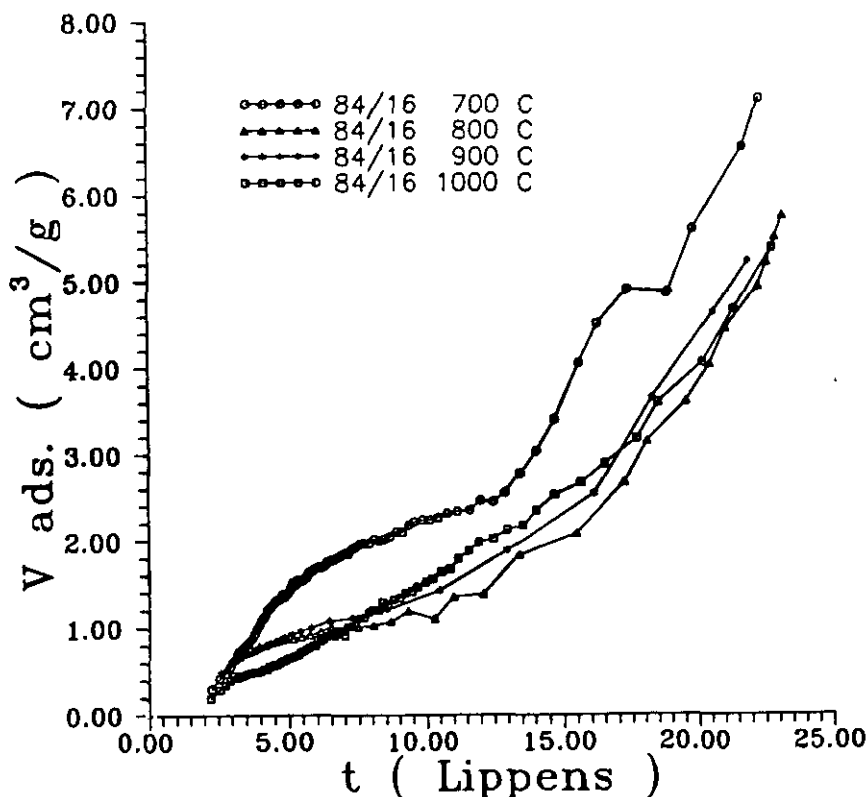


Figura 258.- Representación de Lippens para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.

En cuanto al valor de la superficie específica, Tabla XXXI, puede observarse como éste valor es mayor en las muestras tratadas a 700°C y 1000°C al igual que ocurriría con el ajuste a la ecuación HJr, siendo menor para las muestras tratadas a 800°C y 900°C.

El valor de la superficie específica obtenido por BET muestra como ésta disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento, si bien se observa como las muestras tratadas a 800 y 900°C prácticamente presentan el mismo valor. Por tanto en este intervalo de temperaturas la muestra no sufre ningún cambio estructural por efecto de la temperatura.

En la figura 259 se presentan las representaciones V- α para todas las muestras 84/16. El comportamiento que presentan se corresponde totalmente con sólidos mesoporosos de acuerdo con la desviación que presentan dichas curvas.

Como puede comprobarse en la Tabla XXXI, los valores de la superficie específica obtenidos por el método α se aproximan en gran medida a los valores calculados por BET. Por tanto, la isoterma estándar elegida es próxima al comportamiento que presentan estas muestras. Como era de suponer los valores de la superficie específica, en este caso, disminuyen con el tratamiento térmico.

TABLA XXXI

Valores de la Superficie Específica correspondiente al gel de sílice/zircona de relación 84/16 tratado térmicamente obtenida mediante los diferentes métodos de cálculo.

84/16 700°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_e (m ² /g)	4,85	7,08	5,44	6,37	6,69	7,06	6,86	5,31
Ord. Orig.	0,035	-0,3	-1,2	-0,79	-0,84	-0,76	-0,76	-0,25
Coef. Corr.	0,997	0,993	0,995	0,997	0,997	0,997	0,996	0,990
Intervalo presiones	0,052 0,295		0,12 0,103	0,012 0,24	0,012 0,24	0,012 0,24	0,012 0,335	0,002 0,43
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

84/16 800°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_e (m ² /g)	2,75	2,30	1,05	1,02	1,21	1,04	1,35	2,878
Ord. Orig.	-0,0297	0,002	0,36	0,5	0,45	0,53	0,43	-0,076
Coef. Corr.	0,9992	0,987	0,983	0,973	0,980	0,976	0,970	0,996
Intervalo presiones	0,096 0,287	0,783 0,995	0,044 0,55	0,044 0,85	0,044 0,85	0,044 0,85	0,044 0,85	0,044 0,50
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

TABLA XXXI (continuación)

84/16 900°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_* (m ² /g)	2,76	3,00	2,08	1,94	2,10	2,10	2,29	2,474
Ord. Orig.	-0,0156	-0,01	-0,1	0,208	0,17	0,227	0,168	0,144
Coef. Corr.	0,9997	0,994	0,992	0,997	0,998	0,996	0,998	0,998
Intervalo presiones	0,16	0,683	0,01	0,032	0,032	0,032	0,032	0,01
	0,278	0,988	0,493	0,493	0,493	0,493	0,493	0,315
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

84/16 1000°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_* (m ² /g)	2,01	3,03	2,63	2,60	2,82	2,75	3,03	1,787
Ord. Orig.	0,01526	0,016	-0,587	-0,25	-0,28	-0,21	-0,28	0,061
Coef. Corr.	0,9995	0,996	0,998	0,993	0,990	0,996	0,990	0,999
Intervalo presiones	0,051	0,372	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
	0,292	0,993	0,977	0,863	0,809	0,928	0,781	0,184
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

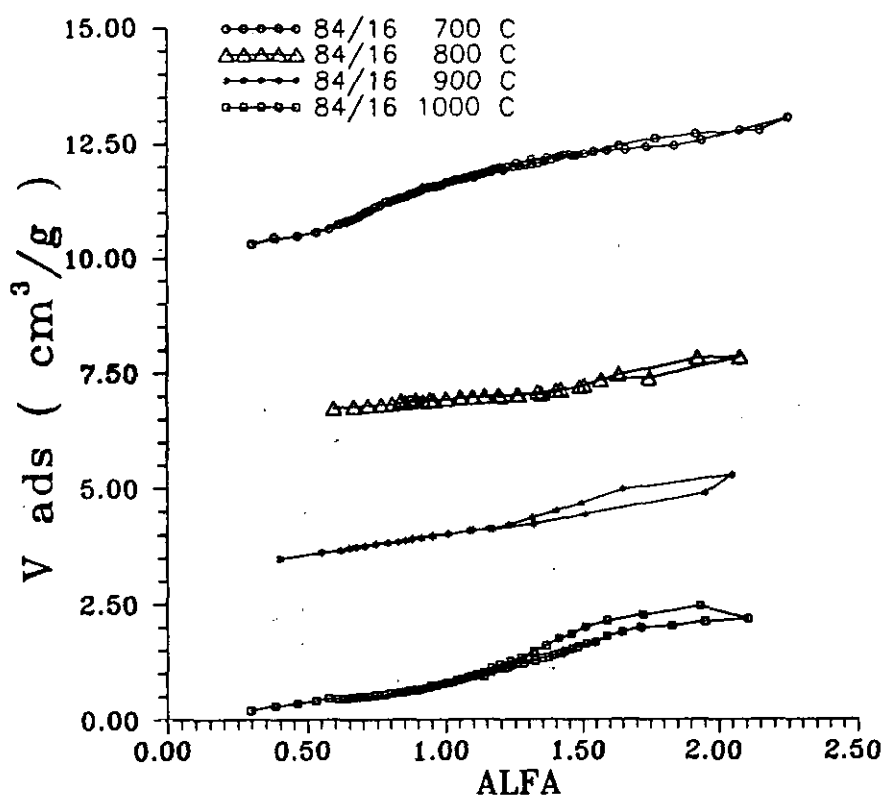


Figura 259.- Representación $V-\alpha$ de Sing para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.

El volumen de microporos se calculó a partir de la ecuación D-R. En la figura 260 se presentan las representaciones correspondientes a las cuatro muestras. En la Tabla XXXII se dan los valores correspondientes al volumen de microporos.

TABLA XXXII

Volumen de microporos en las muestras de relación sílice/zircona 84/16 tratadas térmicamente.

$V_{mic}(cc/g)$	84/16 700°C	84/16 800°C	84/16 900°C	84/16 1000°C
DR	0,002	0,001	0,001	0,000

Los valores que se obtienen son muy pequeños, lo que indica que todas estas muestras carecen de este tipo de poros. Como consecuencia de ello, no es posible el cálculo de dicho volumen de microporos mediante los métodos $V-t$ y $V-\alpha$.

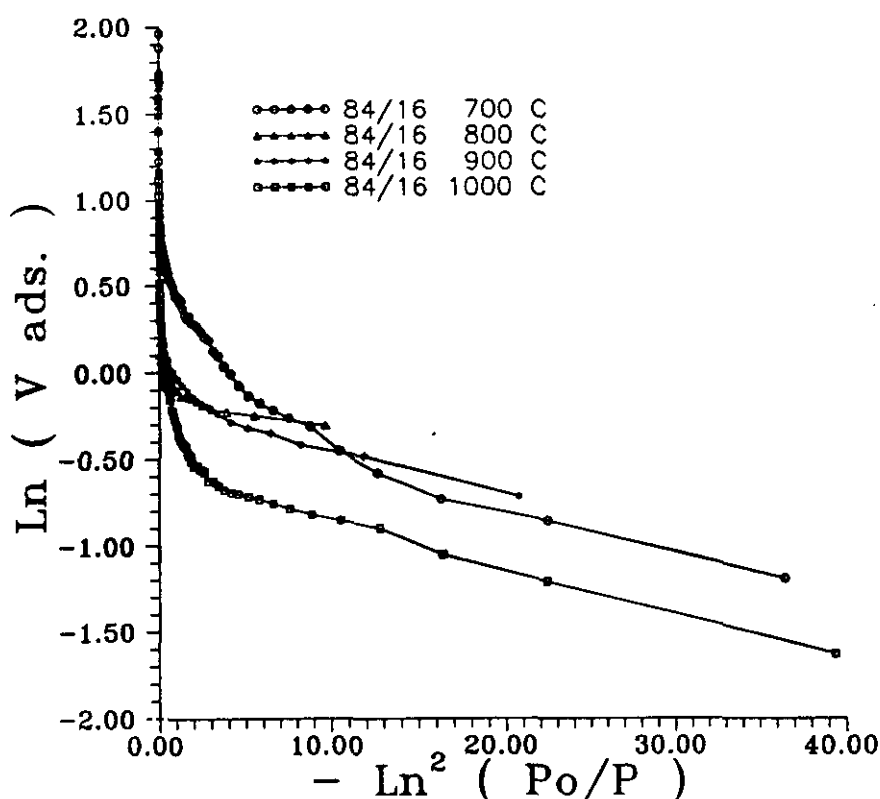


Figura 260.- Representación Dubinin-Radushkevich para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.

En la figura 261 se muestran las distribuciones de poros obtenidas mediante el método BJH, correspondientes a las cuatro muestras. Todas las muestras presentan mesoporosidad, con un radio medio aproximado comprendido entre 40-60 Å. Todas las representaciones muestran una gran cola, es decir, aunque estén formadas principalmente por mesoporos, existen a su vez tamaños mucho mayores. En la Tabla XXXIII se da la contribución que generan estos mesoporos a la superficie específica, así como el volumen de los mismos.

TABLA XXXIII

Superficie y volumen de mesoporos en las muestras de relación sílice/zircona 84/16 tratadas térmicamente.

Tª (°C)	700	800	900	1000
S_p(m²/g)	2,15	1,46	1,42	1,16
V_p(cc/g)	0,012	0,008	0,007	0,006

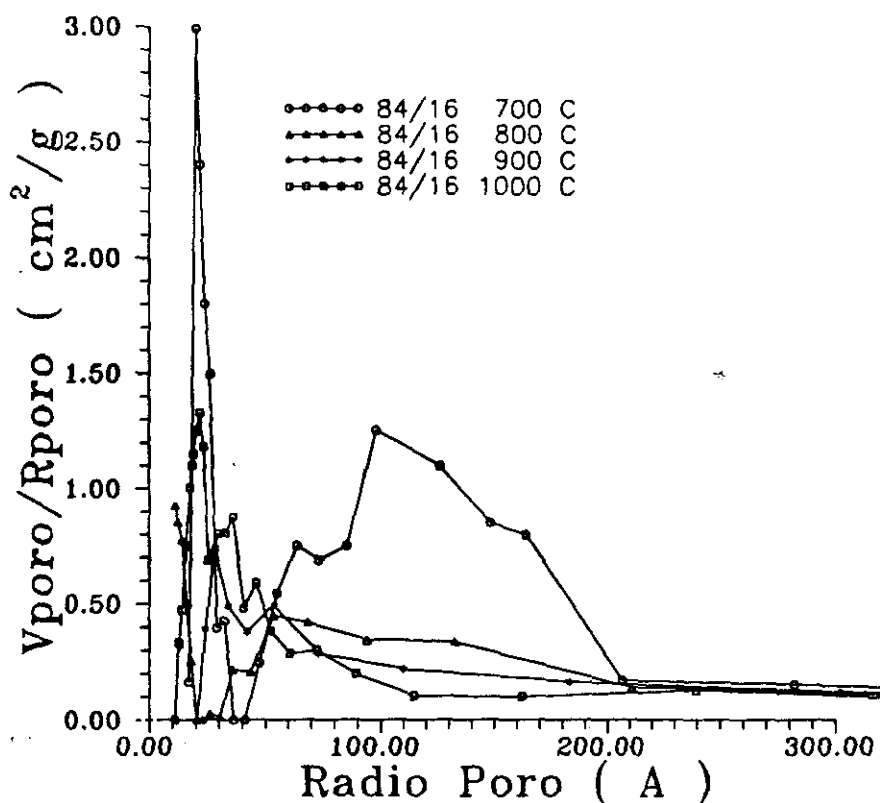


Figura 261.- Distribución de poros para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.

Según se observa en esta Tabla, el volumen de los mesoporos disminuye con el tratamiento térmico, debido a una mayor pérdida de éstos.

La superficie específica aportada por los mismos es de un 50% de la obtenida por BET. El 50% restante vendrá producido probablemente por la contribución de los macroporos o bien la superficie externa de las muestras. Es importante resaltar que la contribución es la misma en todo el tratamiento. Esto implica que aunque la disminución en la superficie específica es producida por el tratamiento térmico, el tamaño medio de los mesoporos prácticamente permanece invariable, con lo cual la pequeña cantidad de zircona presente en el medio se encuentra formando una red estable unida a la sílice. Por este motivo, estas muestras presentan una superficie específica muchísimo menor que las muestras compuestas únicamente por sílice.

V.2.4.- ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL GEL DE RELACIÓN SÍLICE/ZIRCONA 50/50 TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 262 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre las muestras de composición 50/50 tratadas térmicamente a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.

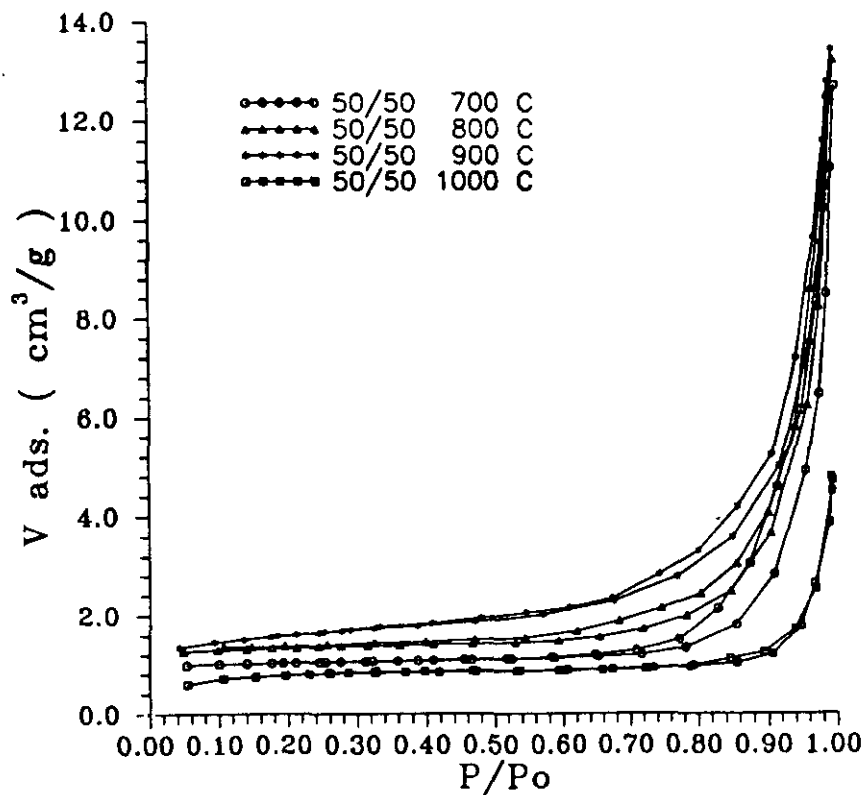


Figura 262.- Isothermas de nitrógeno de adsorción/desorción para las muestras del gel de relación sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente.

Al igual que ocurre con las muestras de composición 84/16, las isothermas son similares a las de tipo IV según la clasificación BDDT, correspondiente a sólidos mesoporosos. Ahora bien, se aprecia una diferencia importante en lo referente a las muestras tratadas térmicamente entre 700°C y 900°C, y es que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento la adsorción de nitrógeno que se produce en las muestras es mayor. Puede observarse como la muestra de 700°C adsorbe 12,6 cm^3/g a $P/P_0=1$ aumentando hasta los 13,4 cm^3/g para la muestra tratada a 900°C. Esto implica un incremento en el volumen adsorbido de un 6%. La muestra de 1000°C disminuye su adsorción hasta un máximo de 1,5 cm^3/g . Este hecho puede ser originado porque estas muestras están formadas en partes iguales por sílice y zircona y como consecuencia del tratamiento térmico se produce una disgregación de sus componentes, de

forma que se produce la salida de la zircona de la red de sílice, generando una estructura más abierta y en consecuencia un mayor número de poros, dando lugar a una mayor adsorción. Esto se observa claramente, como se comentó en el apartado de espectroscopía infrarroja y en los difractogramas de Rayos X, en los cuales a estas temperaturas se observa una ligera cristalización de la zircona.

Cuando el tratamiento térmico alcanza los 1000°C, la disgregación ha sido tan elevada y la temperatura tan alta que se produce una reducción total del volumen de los poros. Como se comentó para las muestras formadas únicamente por sílice, la disminución en la cantidad adsorbida total más acusada se producía entre 900 y 1000°C, al igual que sucede en estas muestras.

Las isotermas de adsorción muestran en todos los casos como en un amplio intervalo de presiones prácticamente hasta 0,6-0,8 P/P₀, la cantidad adsorbida se incrementa ligeramente, produciéndose el mayor aumento entre 0,8 P/P₀ y 1 P/P₀. Sin embargo, este aumento se realiza a presiones parciales más pequeñas a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Puede apreciarse como en la muestra tratada a 700°C el aumento comienza alrededor de 0,8 P/P₀, para la muestra tratada a 800°C sobre 0,7 P/P₀ y para la muestra tratada a 900°C sobre 0,6 P/P₀. Puede decirse por tanto que a medida que la disgregación es mayor el aumento de la adsorción se produce a presiones más pequeñas. La muestra tratada a 1000°C no sigue esta tendencia probablemente debido a la disgregación prácticamente total ya comentada.

El ajuste de la isoterma experimental a la ecuación de BET en el rango de presiones de 0,05 a 0,3 P/P₀ da lugar a los parámetros característicos que se recogen en la Tabla XXXIV.

TABLA XXXIV
Parámetros de la ecuación BET para el gel de relación sílice/zircona 50/50
tratado térmicamente.

Tª(°C)	700	800	900	1000
V _m (cc/gr)	0,75	0,97	1,26	0,61
C _{BET}	-48,75	-40,50	-239,46	-170,59
r	0,9993	0,9996	0,9999	0,9999

Según indica el coeficiente de correlación, el ajuste que se produce es bastante bueno. El valor que se obtiene del parámetro V_m muestra lo ya comentado, es decir, un aumento de dicho valor entre las temperaturas de 700°C a 900°C, produciéndose una disminución acusada para la muestra tratada a 1000°C. Este aumento en el valor de V_m corresponde a un aumento

en la superficie específica de la muestra, el cual es interpretado como consecuencia de la ya mencionada disgregación de los componentes, es decir, como la sílice, formada por tetraedros, se encuentra unida a octaedros de zircona, la ruptura de estos grupos como consecuencia del tratamiento genera, en el caso de la sílice una menor compactación de los tetraedros, de forma que se obtiene una estructura más abierta y así un mayor valor de V_m . A 1000°C se produce el fenómeno contrario, es decir, al haberse ya prácticamente disgregado todos los componentes, tiene lugar la sinterización de las zonas ricas en sílice y en zircona, independientemente, cerrándose la estructura y de esta forma produciendo una disminución bastante acusada del valor de V_m .

La constante C_{BET} es negativa en todos los casos. Esto implica que no se produce la adsorción preferencial sobre la primera capa sino que la adsorción es un tanto aleatoria. Por otra parte, estos valores negativos pueden provenir del error experimental en los valores de la adsorción a pequeñas presiones parciales, ya que aunque V_m también se obtiene en estas presiones su valor no oscila más del 2%, mientras que C_{BET} puede tomar valores positivos o negativos con solamente este error del 2%.

V.2.4.1.- ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL GEL DE RELACIÓN SÍLICE/ZIRCONA 50/50 TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 263 se muestran las representaciones HJr para la muestra correspondiente al 50% sílice y 50% de zircona tratada térmicamente entre 700 y 1000°C. Dichas representaciones son totalmente similares para las muestras tratadas a 700, 800 y 900°C, presentando dos zonas lineales. La primera de ellas muestra un decrecimiento progresivo y la segunda una cierta estabilización. Sin embargo, la representación para la muestra tratada a 1000°C cambia totalmente. Esta se compone de tres zonas bien diferenciadas. La primera de ellas es una zona lineal hasta aproximadamente una presión parcial de 0,1 momento en el cual aparece un pequeño punto de inflexión, modificándose la tendencia hacia un pequeño decrecimiento. Posteriormente aparece otra pequeña zona lineal hasta una presión parcial de 0,26, momento en el cual la representación decrece de una forma muy acusada, de forma que prácticamente no se modifica el volumen adsorbido aumentando rápidamente la presión parcial. Como se comentó anteriormente, esta tendencia tan drástica viene originada por un cambio en la presión bidimensional, cambio que se origina por la homogeneización superficial, es decir, al principio se van recubriendo todas las zonas formadas por los poros existiendo un momento en el cual las moléculas de nitrógeno han recubierto la superficie por completo presentándola como

homogénea o lisa, con lo cual la adsorción es totalmente deslocalizada, no existiendo centros preferenciales de adsorción.

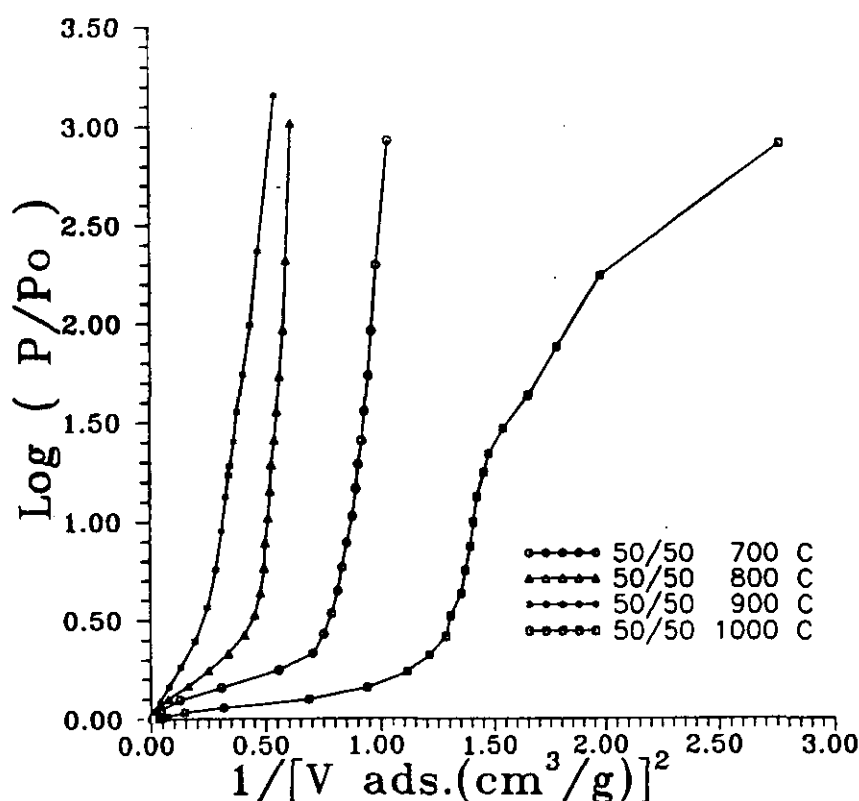


Figura 263.- Representación HJr para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente.

Como se comentó en los difractogramas de Rayos X, esta muestra presenta una cierta cristalización en forma de zircona tetragonal, por tanto ha habido un proceso de disgregación en el cual la zircona sale del interior de la red de sílice y por efecto de la temperatura tiende a cristalizar. Si se compara esta representación con la de las muestras de zircona tratada a 300 y 500°C, se observa como este cambio se produce en las dos muestras, siendo más acusado para la muestra de 300°C, es decir, para la zircona amorfa. Por tanto, este mismo cambio que presenta la muestra tratada a 1000°C es producido por la presencia de una gran proporción de zircona amorfa en el medio, a causa de la disgregación. También puede observarse como dicho cambio se produce a una presión parcial de 0,24 para la muestra de zircona tratada a 300°C y a 0,26 para la muestra 50/50 tratada a 1000°C, es decir, a aproximadamente la misma presión parcial. Puede suponerse que la zircona se va difundiendo a través de la red de sílice hacia el exterior por efecto de la temperatura, de forma que a 1000°C probablemente toda la superficie de las partículas estén formadas en una mayor parte por zircona, quedándose como amorfa.

Únicamente cristalizará aquella zircona que haya salido completamente de la estructura reticular de la sílice.

En la tabla XXXV se dan los valores de la superficie específica calculada por el método de BET así como el de HJr. El comportamiento que muestra la superficie es muy similar a la de BET, siendo la desviación mayor para la muestra tratada a 1000°C (un 67%). Hay que tener en cuenta que el intervalo de presiones parciales en donde se produce este ajuste es muy pequeño y, además a alta presión, donde ya toda la superficie está recubierta prácticamente de moléculas de nitrógeno.

En la figura 264 se muestra la representación V-t de Lippens para las cuatro muestras (50/50) estudiadas. Todas ellas presentan dos zonas bien diferenciadas. La primera de ellas es completamente lineal y la segunda es una desviación de tipo convexo lo que indica que todas estas muestras son mesoporosas.

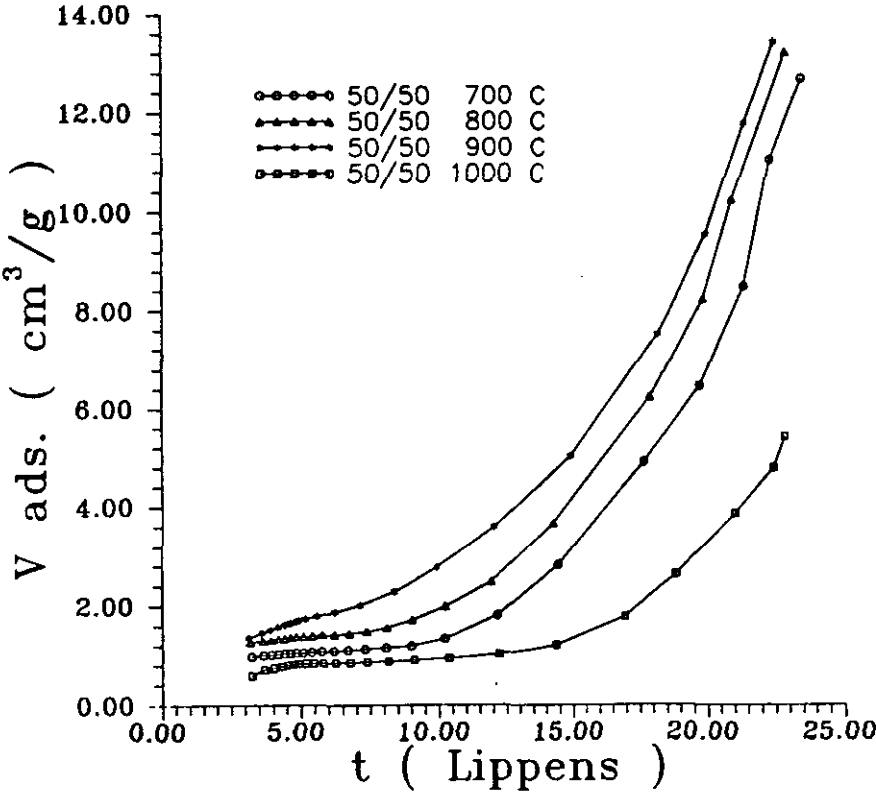


Figura 264.- Representación de Lippens para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente.

Si se comparan los valores que se obtienen para la superficie específica con el valor dado por BET, se observa que dichos valores para las muestras de 700 y 800°C son totalmente discrepantes, puesto que la diferencia existente es extremadamente grande. Además, por lo que

se ha visto hasta el momento, con respecto a estos métodos siempre se obtenían valores de la superficie inferiores a BET con un máximo del 60%. En este caso se encuentra valores inferiores a cuatro veces BET. Esta discrepancia tan grande es consecuencia de la forma de las isothermas ya que se comportan de una forma no convencional. Estas isothermas presentan una prácticamente nula adsorción de nitrógeno en un intervalo muy amplio de presiones parciales. Es posible que estas diferencias sean debidas a un error experimental producido por el aparato utilizado.

Los valores de las superficies para las muestras tratadas a 900 y 1000°C presentan un valor inferior a BET, pero la aproximación es bastante mejor que para las muestras anteriores.

Según lo comentado hasta ahora, puede decirse que ninguno de los métodos V-t utilizados es bueno tanto para el cálculo como para el análisis de la adsorción de nitrógeno de estas cuatro muestras.

En la figura 265 se presentan las gráficas correspondientes a la representación V- α para las cuatro muestras.

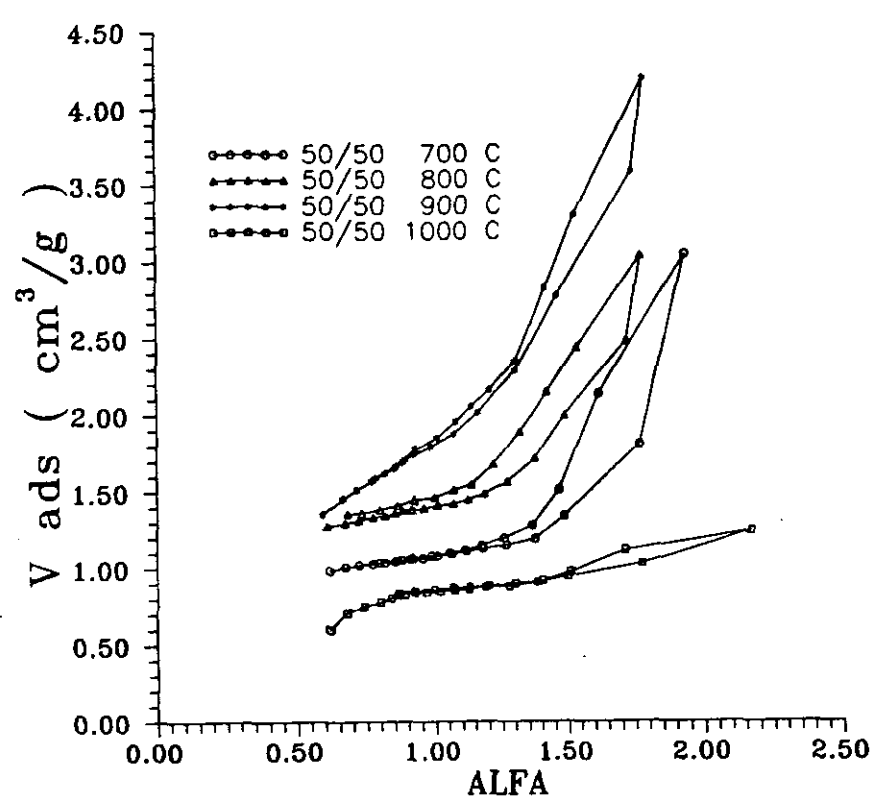


Figura 265.- Representación V- α de Sing para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente.

TABLA XXXV

Valores de la Superficie Específica correspondiente al gel de sílice/zircona de relación 50/50 tratado térmicamente obtenida mediante los diferentes métodos de cálculo.

50/50 700°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_e (m ² /g)	3,26	2,62	0,508	0,497	0,56	0,522	0,619	2,52
Ord. Orig.	-0,027	0,027	0,806	0,87	0,85	0,88	0,85	0,0307
Coef. Corr.	0,9993	0,995	0,998	0,998	0,997	0,998	0,997	0,950
Intervalo presiones	0,14	0,717	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,652
	0,276	0,975	0,717	0,782	0,717	0,717	0,717	0,782
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

50/50 800°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_e (m ² /g)	4,097	3,97	0,711	0,695	0,768	0,744	0,842	3,590
Ord. Orig.	-0,029	0,015	1,026	1,12	1,10	1,13	1,1	0,0036
Coef. Corr.	0,998	0,997	0,995	0,994	0,995	0,993	0,996	0,993
Intervalo presiones	0,098	0,654	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,593
	0,277	0,975	0,593	0,593	0,593	0,593	0,593	0,719
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

TABLA XXXV (continuación)

50/50 900°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_t (m ² /g)	5,067	5,79	2,18	2,11	2,36	2,24	2,59	5,125
Ord. Orig.	-0,0133	0,001	0,64	0,94	0,88	0,97	0,866	-0,030
Coef. Corr.	0,999	0,9997	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
Intervalo presiones	0,094	0,675	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,470
	0,291	0,992	0,570	0,570	0,570	0,570	0,570	0,570
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

50/50 1000°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_t (m ² /g)	2,64	1,58	1,42	1,41	1,51	1,54	1,64	2,748
Ord. Orig.	-0,0096	0,005	0,15	0,33	0,31	0,346	0,310	0,038
Coef. Corr.	0,9999	0,990	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,950
Intervalo presiones	0,106	0,855	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106	0,054
	0,231	0,990	0,287	0,287	0,287	0,287	0,287	0,196
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

Se observa como todas ellas se comportan aproximadamente de forma análoga, mostrando una zona lineal inicial para luego desviarse de forma convexa. Por tanto, los métodos V-t indican que todas las muestras son mesoporosas.

Los valores de la superficie específica obtenidos por este método están más de acuerdo con los valores dados por BET. Para las muestras tratadas a 900°C y 1000°C puede observarse como dichos valores prácticamente coinciden, desviándose más para las muestras tratadas a 700°C y 800°C.

Como se ha comentado hasta ahora estas muestras y según las representaciones V-t y V- α , no presentan ningún tipo de microporosidad. En la figura 266 se muestran las representaciones de acuerdo con la ecuación de Dubinin-Radushkevich y en la Tabla XXXVI se dan los valores correspondientes al volumen de microporos obtenidos mediante el ajuste de esta ecuación.

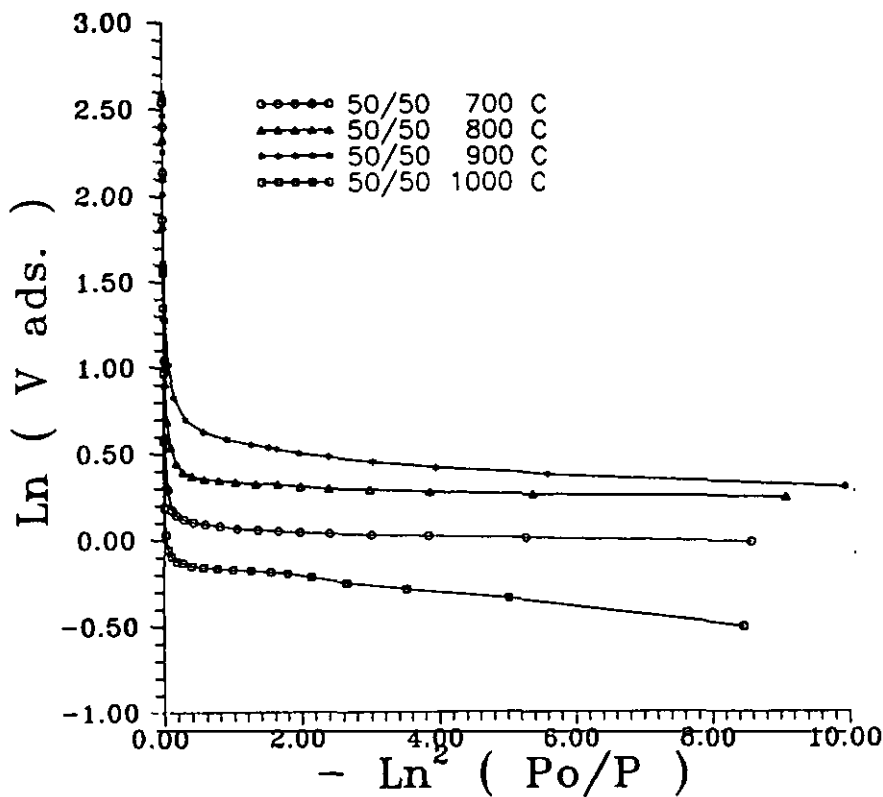


Figura 266.- Representación Dubinin-Radushkevich para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente.

Puede decirse, según los datos expuestos, que el volumen de microporos es prácticamente nulo, lo que confirma lo comentado para las representaciones V-t y V- α .

TABLA XXXVI

Volumen de microporos en las muestras de relación sílice/zircona 50/50 tratadas térmicamente.

$V_{mk}(cc/g)$	50/50 700°C	50/50 800°C	50/50 900°C	50/50 1000°C
DR	0,001	0,002	0,002	0,001

En la figura 267 se muestran las distribuciones de los poros correspondientes a las cuatro muestras estudiadas.

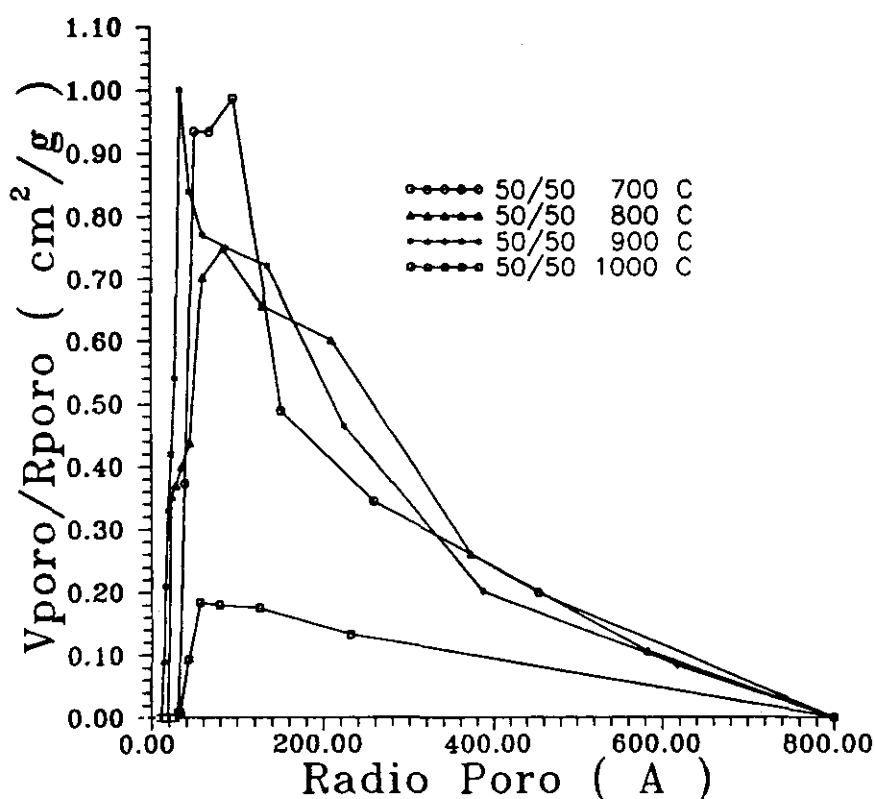


Figura 267.- Distribución de poros para las isothermas de desorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente.

Estas distribuciones vienen a confirmar lo ya expuesto, es decir, la presencia única de mesoporosidad en todas las muestras. Todas presentan un radio medio de mesoporos de aproximadamente 100 \AA , presentando posteriormente una amplia cola indicando que aunque los más definidos sean los de 100 \AA , existe una amplia variedad en el tamaño de los mismo.

La contribución de los mesoporos a la superficie específica total así como el volumen de nitrógeno adsorbido por los mismos se da en la tabla XXXVII.

Para las muestras tratadas a 700, 800 y 900°C, la superficie específica está generada en un 70-75% por los mesoporos, mientras que para la muestra tratada a 1000°C esta contribución solo es del 21%. Esto implica que la muestra es muy estable hasta los 900°C, es decir, no se homogeneiza en gran medida probablemente a causa de la salida de la zircona de la estructura reticular tridimensional. Únicamente, cuando se ha disgregado una gran parte de la misma, de ahí la cristalización que presenta la muestra a 1000°C, se produce la reducción en el número y volumen de mesoporos con lo que la mayor parte de la superficie específica proviene de los macroporos y superficie externa.

TABLA XXXVII
Superficie y volumen de mesoporos en las muestras de relación sílice/zircona 50/50
tratadas térmicamente.

T° (°C)	700	800	900	1000
S_p(m²/g)	2,526	2,794	3,790	0,558
V_p(cc/g)	0,019	0,018	0,018	0,006

En cuanto al volumen de mesoporos se observa que se mantiene constante para las muestras tratadas entre 700 y 900°C, disminuyendo drásticamente para la muestra tratada a 1000°C corroborando lo anteriormente comentado.

V.2.5.- ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL GEL DE RELACIÓN SÍLICE/ZIRCONA 25/75 TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 268 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre las muestras de composición 25% de sílice - 75% de zircona tratadas térmicamente entre 700°C y 1000°C.

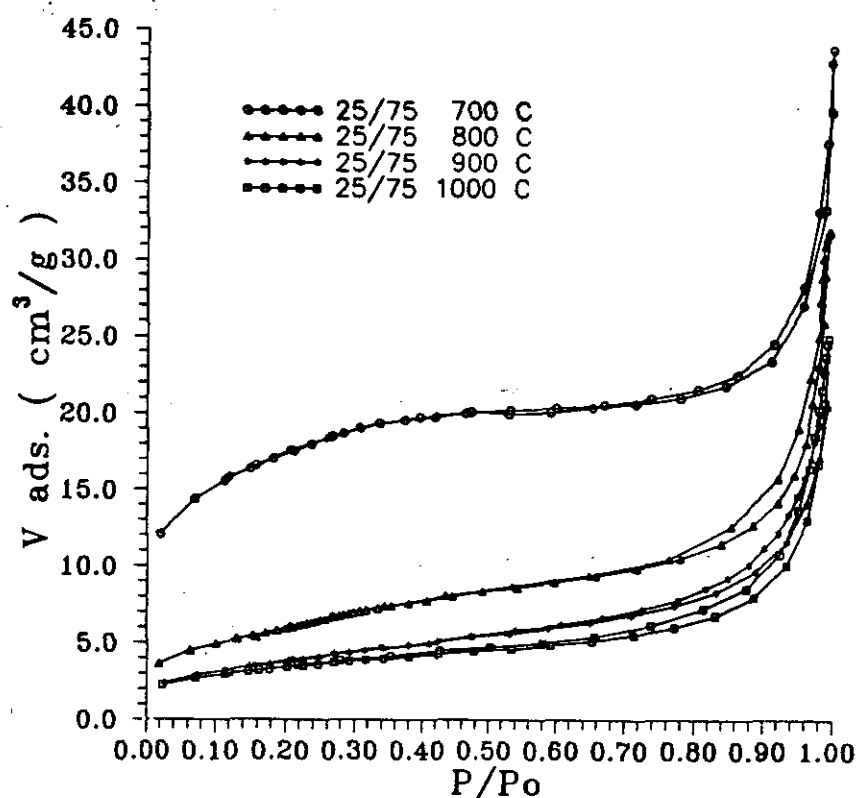


Figura 268.- Isothermas de nitrógeno de adsorción/desorción para las muestras del gel de relación sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente.

Las isothermas de adsorción, al igual que ocurría con las de las muestras de composición 84/16 y 50/50 se corresponden con las de tipo IV, según la clasificación BDDT, es decir, son sólidos mesoporosos.

Excepto para la muestra tratada a 700°C, las isothermas de adsorción de las restantes se comportan de igual forma, es decir, se produce una adsorción continua de nitrógeno a medida que aumenta la presión parcial. Por el contrario, en la muestra tratada a 700°C se produce un plató entre 0,4 y 0,6 P/P_0 en el cual adsorbe poco volumen de nitrógeno. Además, mientras que para esta muestra el incremento de volumen adsorbido aumenta de forma acusada a partir de 0,8 P/P_0 , en las muestras tratadas a 800°C, 900°C y 1000°C este aumento comienza en 0,7 P/P_0 .

Como era de esperar, de acuerdo con lo visto por las muestras de composición 84/16 y 50/50, la cantidad adsorbida total se ha incrementado en gran medida, alcanzando los 44 cm³/g para la muestra tratada a 700°C. Por tanto, todo parece indicar que la adsorción de nitrógeno está más relacionada con el contenido en zircona que con el de sílice, puesto que si fuese al contrario se obtendría un valor del volumen adsorbido total para la relación 84/16 bastante más elevado. Basta recordar que mientras que la muestra de sílice tratada a 700°C adsorbe cerca de 200 cm³/g, la muestra tratada a igual temperatura para la relación 84/16 únicamente adsorbe 7 cm³/g.

Al aumentar la temperatura de tratamiento, la cantidad de nitrógeno adsorbida disminuye, lo que puede ser atribuido a dos factores. El primero de ellos es la disminución de los poros presentes en la estructura como resultado de la sinterización de las partículas, y el segundo, debido a la disgregación de la muestra, puesto que a estas temperaturas los difractogramas de Rayos X muestran como aumenta la cristalización de la zircona en el medio. De todas formas como el producto mayoritario en estas muestras es la zircona, la adsorción será debida principalmente a este componente.

Por lo que respecta a la isoterma de desorción, se observa un pequeño ciclo de histéresis entre 0,7 y 1 P/P₀. Por tanto, al coincidir en gran medida las isotermas de adsorción y desorción, éstas corresponden a sólidos formados por mesoporos, en los cuales la desorción del nitrógeno se produce de forma paulatina a medida que disminuye la presión parcial. No ocurre como en las muestras de sílice, por ejemplo, donde no se desorbía prácticamente nada de nitrógeno hasta que no se conseguía una presión parcial de desorción de aproximadamente 0,45.

Mediante el ajuste a la ecuación de BET, en la zona comprendida en el rango de presiones parciales de 0,05 a 0,3, se obtienen los valores de los parámetros característicos de esta ecuación, lo cuales se recogen en la Tabla XXXVIII.

TABLA XXXVIII
Parámetros de la ecuación BET para el gel de relación sílice/zircona 25/75
tratado térmicamente.

T°(°C)	700	800	900	1000
V _m (cc/g)	14,26	5,05	3,19	2,74
C _{BET}	222,46	61,85	67,78	248,40
r	0,9999	0,9999	1	0,9997

El valor de V_m disminuye a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, lo que es originado por la sinterización de los poros de las partículas, así como por la homogeneización de la superficie de las muestras. La mayor disminución corresponde a las muestras tratadas entre 700°C y 800°C, mientras que dicha disminución es bastante pequeña entre 900°C y 1000°C, es decir, a estas dos temperaturas la muestra se encuentra prácticamente homogeneizada.

El valor de la constante C_{BET} es muy elevada para las muestras tratadas a 700°C y 1000°C, obteniéndose un calor de adsorción de 3,46 y 3,53 kJmol⁻¹. Por tanto, la adsorción se produce preferentemente sobre la primera capa continuándose luego con las restantes, mientras que para las muestras tratadas a 800°C y 900°C el valor de C_{BET} proporciona un calor de adsorción de 2,64 y 2,70 kJmol⁻¹ aproximadamente un 24% menos que en las otras dos.

V.2.5.1.- ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL GEL DE RELACIÓN SÍLICE/ZIRCONA 25/75 TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 269 se presentan las isothermas de adsorción de nitrógeno de acuerdo con el método HJr para las cuatro muestras de composición 25% SiO₂ - 75% ZrO₂ tratadas térmicamente entre 700 y 1000°C.

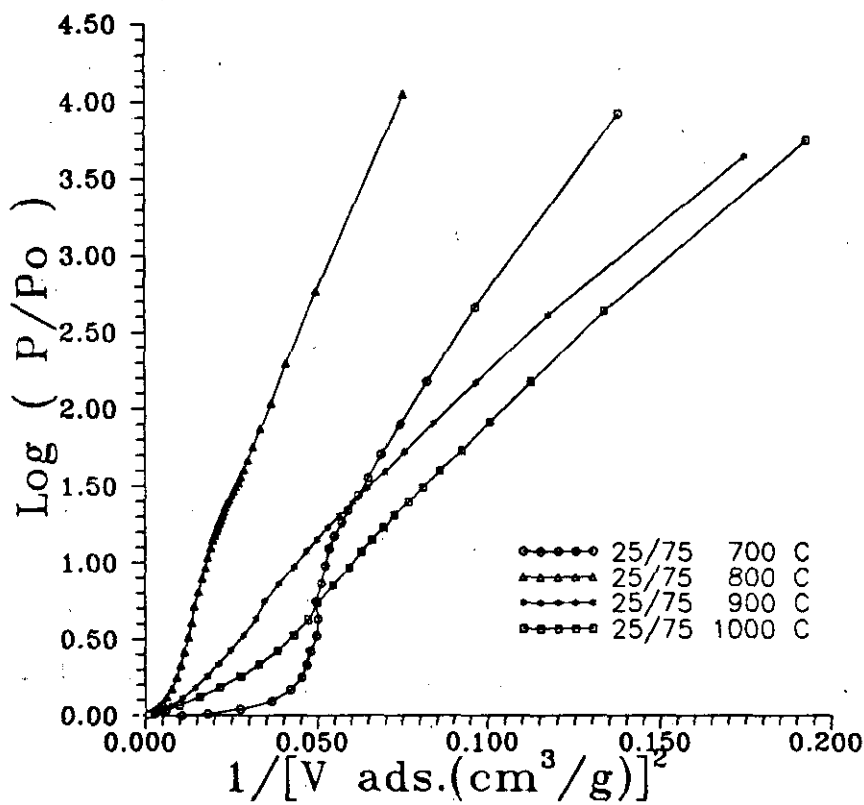


Figura 269.- Representación HJr para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente.

La representación para la muestra tratada a 700°C difiere en gran medida de las restantes. Se observan dos zonas completamente lineales, la primera de ellas a baja presión relativa y la segunda a alta presión. Entre ambas se aprecia un decrecimiento muy acusado correspondiente al ya mencionado comportamiento bidimensional de la fase adsorbida. Este cambio está relacionado en gran medida con el alto contenido en zirconio de la muestra, y es atribuido a la presencia de zircona amorfa puesto que este mismo comportamiento aparece en la muestra de zircona tratada a 300°C. Este mismo hecho tiene lugar en la muestra de composición 50/50 tratada a 1000°C, lo que se atribuyó a la disgregación de la zircona.

La muestra tratada a 800°C no presenta este comportamiento tan drástico sino que se observa una amplia zona lineal apareciendo un ligero cambio a presiones parciales intermedias. En cuanto a las muestras tratadas a 900 y 1000°C las representaciones HJr se comportan prácticamente lineales en todo el rango de presiones parciales.

En la tabla XXXIX se dan los valores de la superficie específica calculados por el método de BET y el método HJr. El valor que más se desvía, es el correspondiente a la muestra tratada a 700°C. Sin embargo, para las muestras tratadas entre 800 y 1000°C los valores que se obtienen son bastante próximos, por tanto la adsorción de nitrógeno se comporta como la adsorción de un líquido sobre una superficie sólida.

En cuanto a la representación V-t, en la figura 270 se muestra la correspondiente al método de Lippens.

La tendencia que presentan todos los métodos V-t indica que la muestra tratada a 700°C se comporta como microporosa, debido a la curvatura de tipo cóncavo y posterior estabilización. Cuando termina esta zona lineal se observa un cambio de tipo convexo indicando también la presencia de mesoporos. En esta muestra, al igual que ocurría con la de sílice, es posible el cálculo del volumen de microporos por el corte con el eje de ordenadas de la zona lineal inicial. La muestra tratada a 800°C se comporta prácticamente de una forma análoga a la de 700°C si bien, como puede observarse, la tendencia es bastante menos acusada indicando la presencia de micro y mesoporos.

Las muestras tratadas térmicamente presentan curvas V-t características, totalmente, de sólidos mesoporosos. En la tabla XXXIX se dan los valores correspondientes a la superficie específica obtenida por los diferentes métodos V-t. Los métodos que más se aproximan al valor de la superficie específica dada por BET son los de Lippens y Pierce para la muestra tratada a 700°C, el método de C&I para la muestra tratada a 800°C, el de Shull y C&I para la muestra tratada a 900°C y los métodos de Lippens y Pierce para la muestra tratada a 1000°C. Como puede comprobarse, el tratamiento térmico realizado sobre la muestra conduce a un cambio

considerable en la forma de la isoterma, ya que si este cambio fuese pequeño probablemente se ajustaría el valor de la superficie específica con uno o dos métodos V-t para todo el rango.

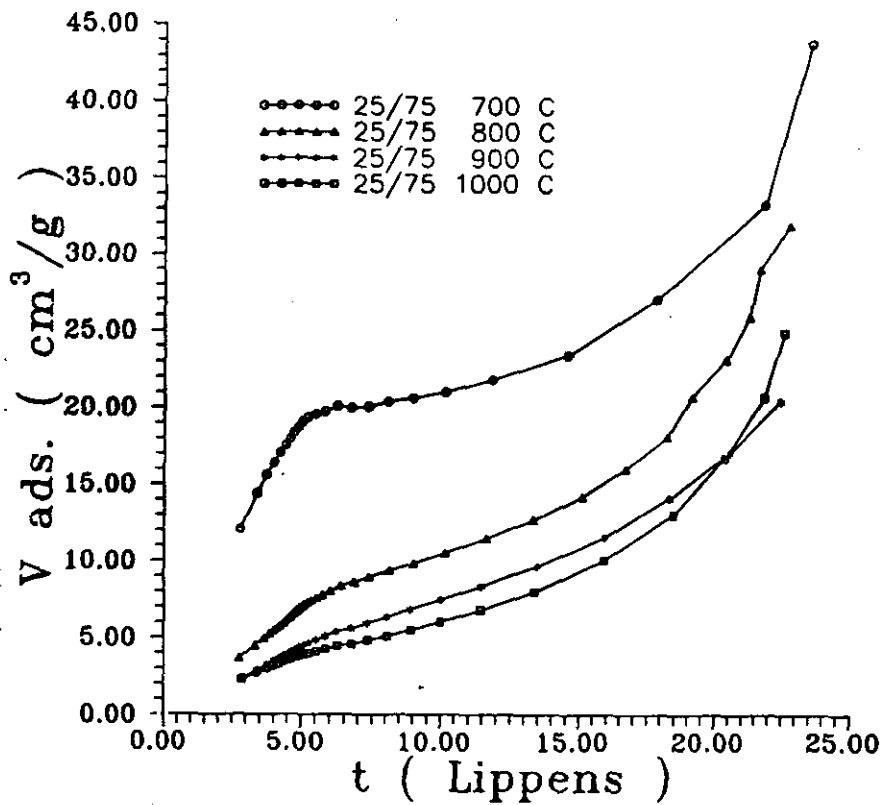


Figura 270.- Representación de Lippens para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente.

La representación V- α se muestra en la figura 271 para todos los tratamientos térmicos realizados. La muestra tratada a 700°C presenta tendencia microporosa inicial y posteriormente se hace mesoporosa, debido a la curvatura que presenta. Sin embargo, las tres muestras restantes se comportan como superficies prácticamente libres de poros debido a la gran linealidad, aunque puede observarse una cierta inclinación convexa que indica la presencia de mesoporos pero no de una forma muy marcada.

En la Tabla XXXIX también se da el valor correspondiente a la superficie específica calculada mediante este método. Puede comprobarse que, excepto para la muestra tratada a 700°C, todos los demás valores prácticamente coinciden con los dados por el método BET. Sin embargo, la muestra tratada a 700°C presenta una cierta discrepancia de aproximadamente un 18%. Esta discrepancia puede ser debida a la contribución efectuada por los microporos y los mesoporos, ya que modifican en cierta medida la tendencia de la curva.

TABLA XXXIX

Valores de la Superficie Específica correspondiente al gel de sílice/zircona de relación 25/75 tratado térmicamente obtenida mediante los diferentes métodos de cálculo.

25/75 700°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_e (m²/g)	58,75	34,2	38,1	43,32	46,05	47,62	50,00	48,01
Ord. Orig.	-0,00024	-0,04	0,46	3,54	3,08	3,82	2,96	4,03
Coef. Corr.	0,9993	0,97	0,999	0,995	0,996	0,994	0,996	0,995
Intervalo presiones	0,070 0,282	0,910 0,988	0,113 0,308	0,019 0,307	0,019 0,307	0,019 0,307	0,019 0,307	0,07 0,282
S_{ext} (m²/g)	---	---	6,64	4,22	5,13	4,22	5,75	9,32

25/75 800°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_e (m²/g)	22,016	17,03	20,76	21,00	22,31	23,09	24,23	21,711
Ord. Orig.	0,0032	-0,01	-3,19	-0,66	-0,88	-0,53	-0,94	0,028
Coef. Corr.	0,9998	0,995	0,998	0,9989	0,998	0,999	0,998	0,990
Intervalo presiones	0,063 0,298	0,92 0,978	0,017 0,298	0,017 0,298	0,017 0,298	0,017 0,298	0,017 0,298	0,062 0,717
S_{ext} (m²/g)		---	---	---	---	---	---	---

TABLA XXXIX (continuación)

25/75 900°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_0 (m ² /g)	13,88	18,78	12,94	13,34	14,02	14,22	15,47	13,93
Ord. Orig.	0,0046	0,099	-1,932	-0,437	-0,53	-0,234	-0,633	-0,13
Coef. Corr.	0,9999	0,9989	0,999	0,999	0,9997	0,999	0,9999	0,993
Intervalo presiones	0,073 0,291	0,073 0,291	0,026 0,473	0,026 0,341	0,026 0,422	0,026 0,422	0,026 0,341	0,073 0,114
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

25/75 1000°C	BET	HJr	Halsey	Shull	Cr. & Ink.	Lippens	Pierce	α
S_0 (m ² /g)	11,92	13,06	9,89	10,19	10,82	11,21	11,74	11,478
Ord. Orig.	0,00147	-0,02	-0,97	0,17	0,07	0,239	0,04	0,237
Coef. Corr.	0,9997	0,993	0,999	0,999	0,999	0,9988	0,999	0,999
Intervalo presiones	0,072 0,292	0,652 0,988	0,023 0,342	0,023 0,291	0,023 0,291	0,023 0,291	0,023 0,291	0,023 0,380
S_{ext} (m ² /g)	---	---	---	---	---	---	---	---

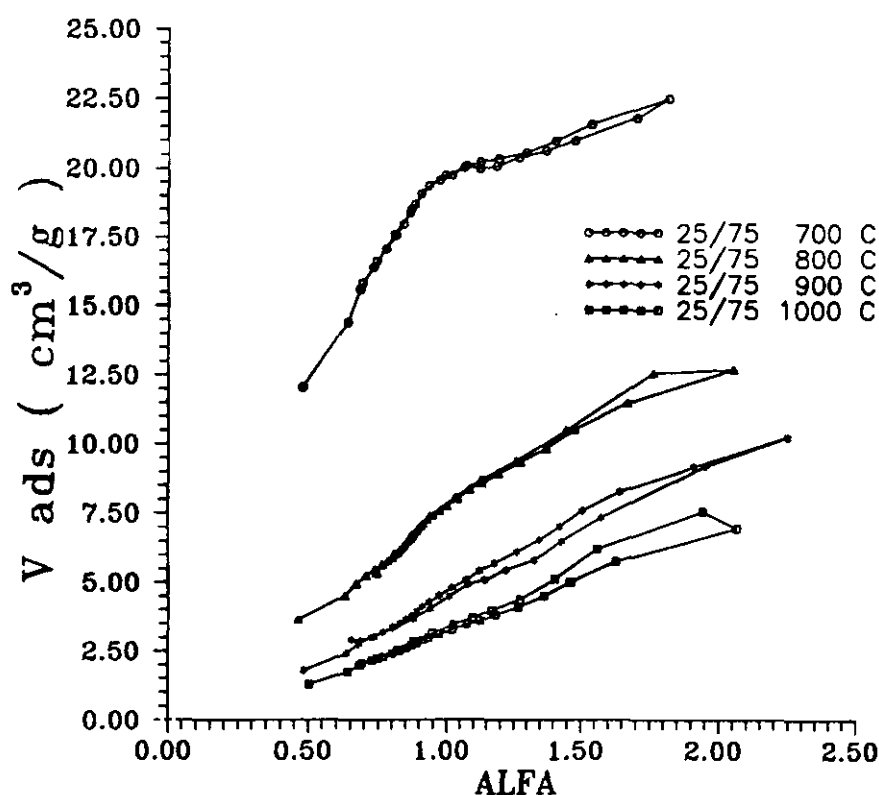


Figura 271.- Representación de V- α de Sing para las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente.

El volumen de microporos se calculó a partir de la ecuación DR. En la figura 272 se muestra la representación DR por cada una de las muestras. En la Tabla XL se dan los valores correspondientes al volumen de microporos calculados por DR así como para el método V-t de Lippens y Pierce y el método V- α .

TABLA XL

Volumen microporos en las muestras de relación sílice/zircona 25/75 tratadas térmicamente.

V_{mk} (cc/g)	25/75 700°C	25/75 800°C	25/75 900°C	25/75 1000°C
DR	0,026	0,010	0,006	0,005
Lippens	0,028	0,006	0,0	0,0
Pierce	0,027	0,004	0,0	0,0
α	0,025	0,0	0,0	0,0

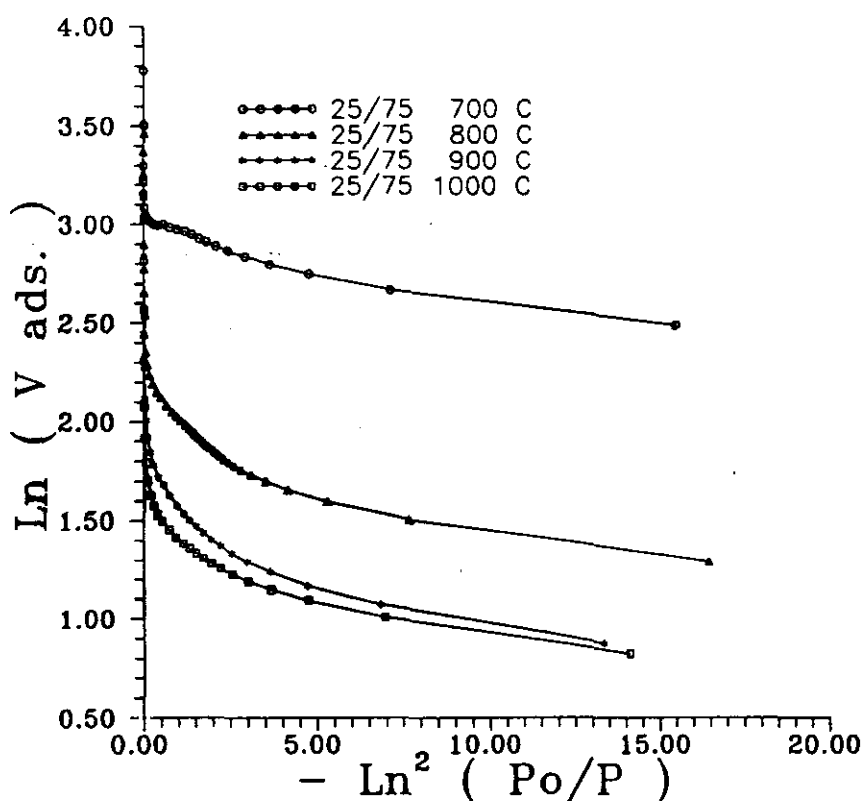


Figura 272.- Representación Dubinin-Radushkevich para las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente.

Según el método DR, la muestra tratada a 800°C todavía presenta una cierta microporosidad que no es detectable por ninguno de los otros métodos utilizados. Sin embargo, la muestra tratada a 700°C si muestra una cierta microporosidad cuyo valor es similar en gran medida al dado por los métodos V-t y V- α . Esta microporosidad es consecuencia del gran contenido en zircona existente en la muestra. Como se comentó en los difractogramas de Rayos X, la muestra tratada a 700°C, a pesar de su gran contenido en zircona, no presenta ningún tipo de cristalización, lo cual indica que toda la zircona existente se encuentra en forma amorfa, la cual debe contener una gran cantidad de microporos. Sin embargo, cuando la muestra es tratada a 800°C aparece una cristalización en forma de zircona tetragonal, en la cual la microporosidad existente se reduce considerablemente. Para las muestras tratadas a 900 y 1000°C puede decirse que, según estos datos, la cantidad de microporos es muy pequeña o prácticamente nula.

En la figura 273 se presentan las distribuciones de poros, correspondientes a las cuatro muestras, obtenidas a partir del método BJH. La muestra tratada a 700°C presenta una distribución caracterizada por una gran variedad en el radio de los mesoporos, siendo los más importantes los superiores a 300 Å. Cuando la muestra es tratada entre 800 y 1000°C todo

parece indicar que la superficie se va homogeneizando, puesto que únicamente quedan los mesoporos de menor tamaño, entre 60 y 100 Å. Este tipo de distribuciones son análogas a las que presentaban las muestras de zircona tratadas a 900°C y 1000°C.

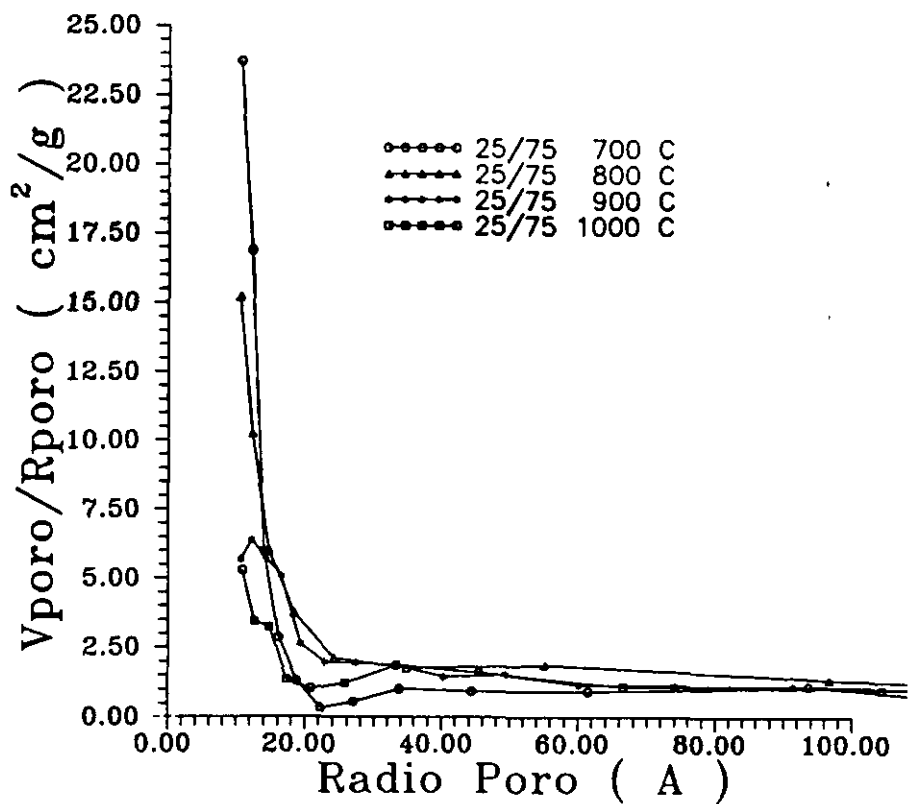


Figura 273.- Distribución de poros para las isotermas de desorción de nitrógeno sobre el gel de relación molar sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente.

La contribución de estos mesoporos a la superficie específica y el volumen de los mismos se da en la Tabla XLI.

TABLA XLI

Superficie y volumen de mesoporos de las muestras de relación sílice/zircona 75/25 tratadas térmicamente.

T° (°C)	700	800	900	1000
S _p (m²/g)	2,622	8,364	11,275	6,730
V _p (cc/g)	0,032	0,038	0,029	0,033

Respecto del valor que proporcionaron los mesoporos a la superficie específica total para la muestra tratada a 700°C, se observa que dicha contribución es muy pequeña, puesto que el valor de la superficie específica dada por BET es de 58,75 m²/g. Sin embargo, para las muestras tratadas a 800 y 900°C la contribución se hace mayor, siendo para 900°C prácticamente del mismo orden de magnitud. En la muestra tratada a 800°C se observa que la mayor contribución la dan los macroporos. Al igual ocurre en la muestra tratada a 1000°C, lo que es debido a que como consecuencia del tratamiento se van eliminando paulatinamente los mesoporos tomando mayor preponderancia en la adsorción o bien los macroporos o bien en la superficie externa.

En cuanto al volumen adsorbido por los mismos, se observa que para todas las muestras es prácticamente el mismo.

VI.- CROMATOGRAFÍA A DILUCIÓN INFINITA.

VI.1.- CROMATOGRAFÍA A DILUCIÓN INFINITA EN GEL DE SÍLICE TRATADO TÉRMICAMENTE.

VI.1.1.- ADSORCIÓN DE N-ALCANOS.

La adsorción de n-alcenos, desde el n-pentano hasta el n-octano, sobre las muestras de gel de sílice tratadas térmicamente entre 700 y 1000°C presentan picos de elución totalmente simétricos. En la figura 274 se presentan dos picos para la muestra tratada a 700°C cuando se inyectan dos concentraciones diferentes de n-pentano. Puede observarse como la posición del máximo no cambio con la concentración (la ligera diferencia es consecuencia del tiempo de inyección o tiempo al cual se inyecta el vapor, siendo éste de una diferencia máxima de 5 segundos). Por tanto, el máximo del pico, es decir, el tiempo de retención, es independiente de la concentración de vapor introducida indicando que la adsorción se produce en la zona donde se cumple la ley de Henry.

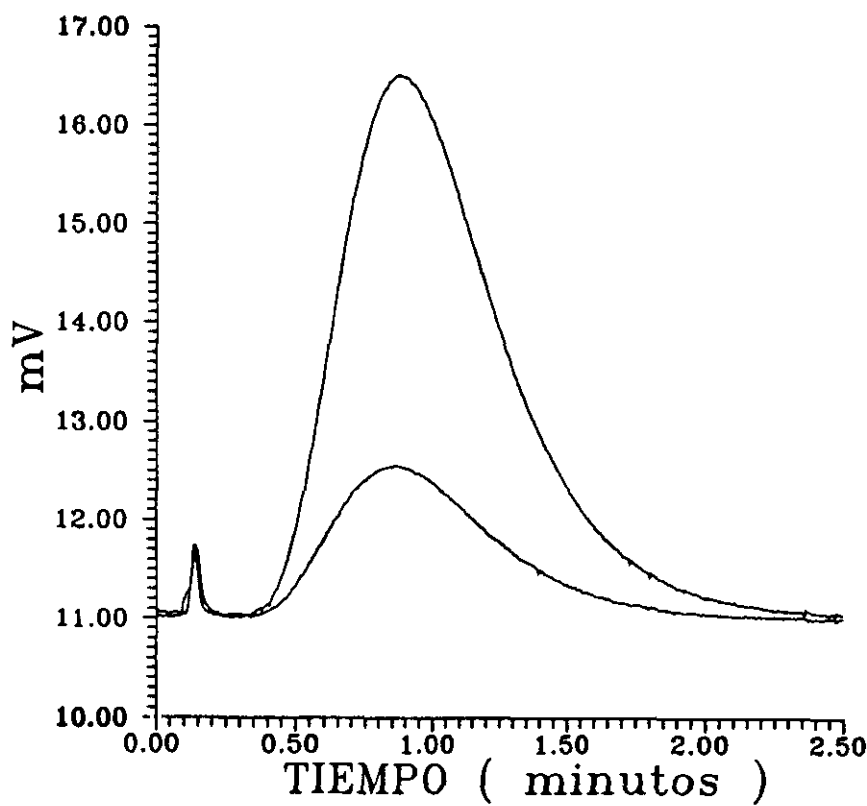


Figura 274.- Picos de elución de n-pentano sobre la muestra de sílice tratada térmicamente a 700°C a dos concentraciones diferentes.

Para todas las muestras se determinó el volumen de retención a partir de cinco inyecciones consecutivas de n-alcano observándose como la reproducibilidad de la medida era bastante buena. El error cometido en el cálculo fue del orden del 1%-2%. Además, puesto que el volumen de retención depende estrechamente del flujo de gas portador, se realizaron cálculos variando el flujo eligiéndose aquel donde el volumen de retención permanecía prácticamente constante. En la figura 275 se muestra la variación del volumen de retención con la variación del flujo.

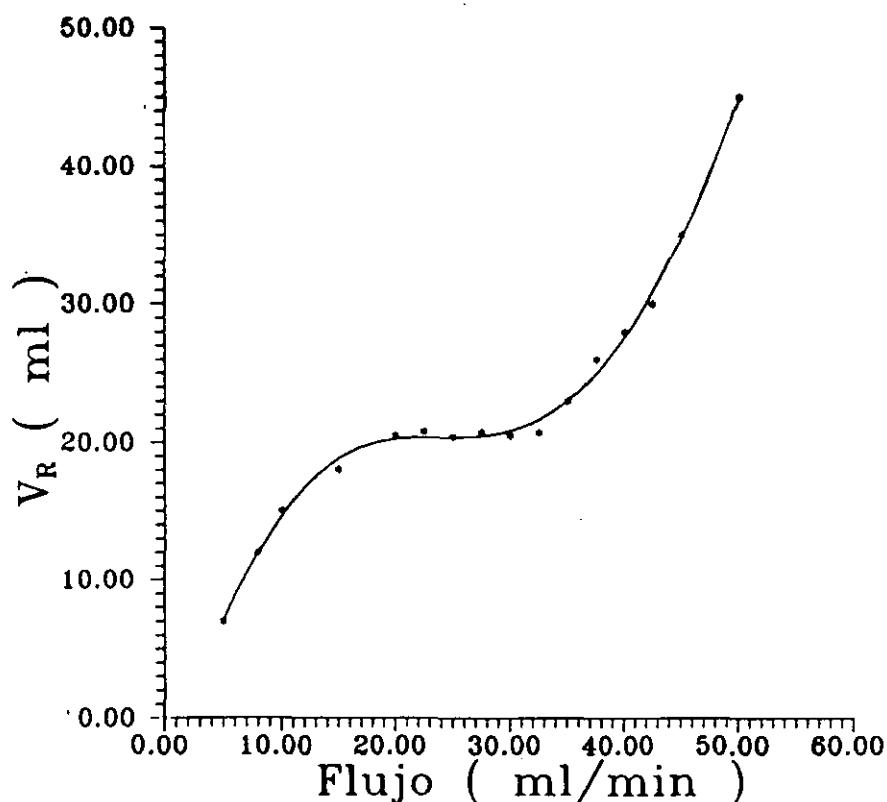


Figura 275.- Variación del Volumen de retención con el cambio de flujo de gas portador.

Puede observarse como el volumen de retención no es lineal respecto de la variación del flujo de gas portador. Existen dos zonas bien diferenciadas: a bajo flujo en donde el volumen de retención se determina por defecto, mientras que a flujo alto se determina por exceso. Únicamente existe una zona lineal donde dicho volumen no cambia al variar el flujo, zona en la que se realizaron todas las medidas. Tanto si el flujo era bajo como alto, los errores que se cometían eran superiores al 10%, mientras que en la zona lineal este error no superaba el 2% comentado anteriormente.

A partir de la medida del volumen de retención se determinaron los valores de la constante de Henry o coeficientes de partición, k_p , según la ecuación [14] una vez conocido el valor de la superficie específica de cada una de las muestras obtenida mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. En la Tabla XLII se dan los valores del coeficiente de partición superficial para todas las muestras de gel de sílice y todos los n-alcenos utilizados.

TABLA XLII

Variación del coeficiente de partición, k_p (m) * 10^6 , para la muestra de gel de sílice tratada térmicamente en función de la temperatura de análisis.

T° (°C)	ALCANO	TEMPERATURA DE ANÁLISIS (K)			
		393,15	403,15	413,15	423,15
700	C ₅	0,095	0,068	0,052	0,039
	C ₆	0,277	0,189	0,131	0,093
	C ₇	0,860	0,551	0,360	0,244
	C ₈	2,538	1,520	0,929	0,584
800	C ₅	0,056	0,043	0,033	0,025
	C ₆	0,192	0,125	0,082	0,055
	C ₇	0,697	0,430	0,270	0,173
	C ₈	2,418	1,441	0,854	0,550
900	C ₅	0,068	0,048	0,034	0,0245
	C ₆	0,187	0,127	0,090	0,061
	C ₇	0,628	0,401	0,262	0,176
	C ₈	2,158	1,264	0,772	0,478
1000	C ₅	0,104	0,099	0,095	0,091
	C ₆	0,130	0,121	0,113	0,105
	C ₇	0,176	0,157	0,140	0,126
	C ₈	0,295	0,227	0,177	0,140

Para el mismo n-alcano, el valor de k_s disminuye a medida que aumenta la temperatura de análisis de la adsorción. Esta disminución es debido a que el aumento de temperatura produce una interacción más débil entre el adsorbente y el adsorbato. A medida que aumenta el número de carbonos de la cadena de alcano, dicha constante aumenta como consecuencia de que, como las interacciones que se producen son de tipo dipolo-dipolo inducido, es más fácil crear un dipolo inducido en la molécula de n-octano que en la de n-pentano.

Para las diferentes muestras estudiadas generalmente el valor de la constante de Henry, k_s , disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento. Entre 700 y 900°C la disminución es del 15%, mientras que ya para la muestra de gel de sílice tratada a 1000°C la reducción alcanza las 9 veces con respecto a la muestra tratada a 700°C. Por tanto, a medida que se trata **térmicamente la muestra de gel de sílice la superficie de la misma va perdiendo centros activos** que son los responsables del mayor o menor valor de k_s . Estos centros activos están estrechamente relacionados con el valor de la superficie específica. Así, la muestra de gel de sílice tratada a 700°C estaba formada principalmente por microporos y cuya superficie específica total era de 452,50 m²/g. Por tanto, en esta muestra los microporos generan un alto potencial de dispersión entre las paredes de los mismos que es el responsable de la formación del dipolo en la molécula de n-alcano y en consecuencia su mayor interacción. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico la muestra del gel se va homogeneizando debido al colapso de estos microporos para formar finalmente una superficie más homogénea. La muestra tratada a 1000°C presentaba una baja superficie específica, 5,86 m²/g, donde se han eliminado prácticamente todos los microporos y dicho valor es generado en mayor proporción por la superficie externa. Por tanto, al no existir tantos microporos como en la muestra tratada a 700°C el potencial de dispersión es débil y de ahí su bajo valor de la constante de Henry.

La muestra de gel de sílice tratada a 1000°C es bastante homogénea, de forma que las diferencias entre los valores de k_s para el mismo vapor, a las diversas temperaturas, son próximos entre sí.

Esta gran homogeneidad superficial que presenta la muestra tratada a 1000°C así como la gran heterogeneidad que presentan las restantes muestras, vienen caracterizadas por el valor de las diferentes variables termodinámicas.

En la figura 276 se muestran las representaciones gráficas $-\ln(k_s)$ frente a $1/T$ (K). Únicamente se expone la representación correspondiente a la muestra de gel de sílice tratada a 700°C, puesto que para todas las demás son similares. Como puede observarse, las representaciones son totalmente lineales obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación del orden de 0,9999.

En la Tabla XLIII se dan los valores de las diferentes variables termodinámicas para todas las muestras estudiadas y todos los vapores utilizados en el intervalo de temperaturas de 120-150°C calculadas a partir de las ecuaciones dada en el capítulo dedicado a la adsorción a recubrimiento cero. También en la misma Tabla se exponen los valores del cambio de entropía translacional de los diferentes vapores a la temperatura de 135°C.

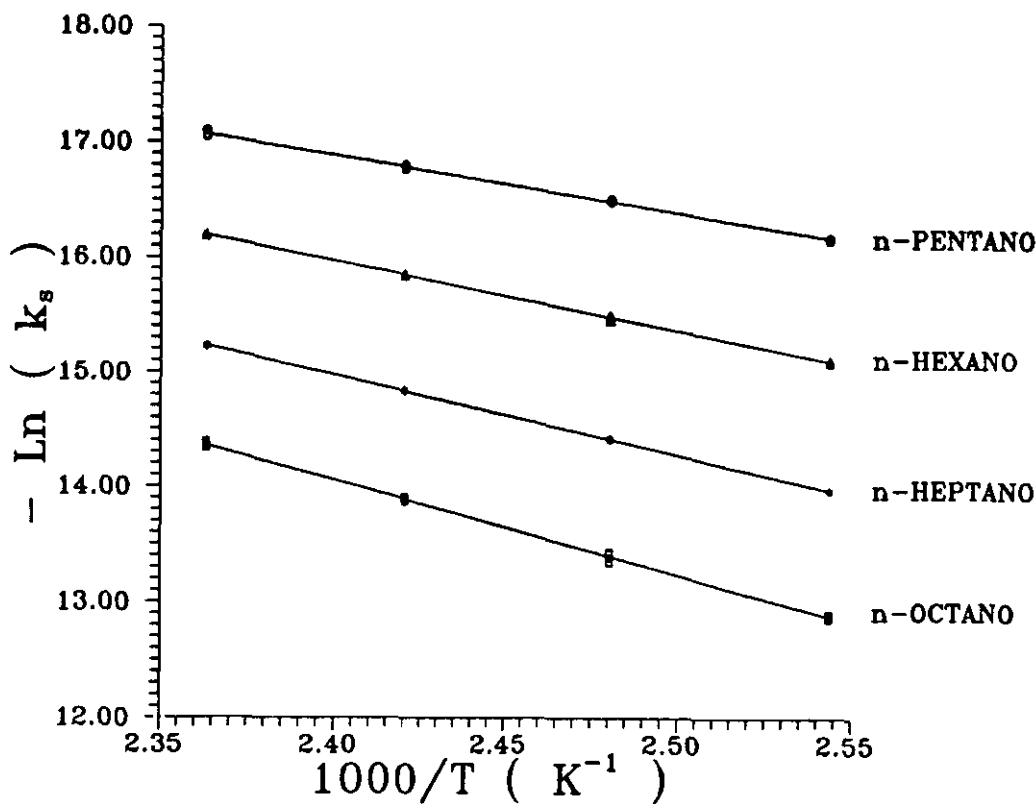


Figura 276.- Variación de $-\ln k_s$ en función de la inversa de la temperatura absoluta.

Comparando los valores de los calores diferenciales de adsorción con los de la entalpía de licuefacción puede observarse como para las muestras tratadas entre 700 y 900°C, los calores diferenciales, para todos los vapores, son muy superiores a las de licuefacción. Esto implica que estas muestras poseen una superficie totalmente heterogénea la cual esta formada por numerosos centros activos o centros de interacción adsorbente-adsorbato que son los responsables de la formación del dipolo inducido en la molécula de n-alcano y en consecuencia un alto tiempo de retención por la superficie.

Sin embargo, en la muestra tratada a 1000°C los valores de q_d son bastante más bajos que los de ΔH_b , aproximadamente la mitad. Estos valores tan bajos implican todo lo contrario a lo comentado anteriormente, es decir, la superficie de la muestra es bastante homogénea no

existiendo apenas centros de interacción y el vapor es retenido muy poco tiempo por la superficie.

El alto valor de q_d que presentan las muestras tratadas a 700, 800 y 900°C implica que la adsorción se encuentra totalmente localizada, mientras que para la muestra tratada a 1000°C es móvil (89,90). Ambas adsorciones están mejor caracterizadas por el cambio en la entropía de adsorción (150,188).

TABLA XLIII

Variables Termodinámicas Estándar para la adsorción a recubrimiento cero de los n-alcanos sobre la muestra del gel de sílice tratada térmicamente en el intervalo de temperaturas de 120-150°C.

Tª (°C)	ALCANO	-q _d (kJmol ⁻¹)	-ΔG ⁰ _A (kJmol ⁻¹)	-ΔS ⁰ _A (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	-ΔH ⁰ _L (kJmol ⁻¹)
700	C ₅	41,17	9,79	77,27	23,72
	C ₆	50,24	13,08	90,98	27,30
	C ₇	58,05	16,61	101,55	30,88
	C ₈	67,78	19,93	117,25	34,46
800	C ₅	37,55	8,03	72,33	,3S ₁ -2S ₁
	C ₆	57,48	11,45	112,78	
	C ₇	64,31	15,64	119,25	
	C ₈	68,65	19,73	119,86	
900	C ₅	47,28	8,45	95,12	52,45
	C ₆	51,03	11,73	96,27	53,19
	C ₇	58,77	15,52	105,96	53,82
	C ₈	69,42	18,35	122,68	54,36
1000	C ₅	11,39	10,26	2,77	
	C ₆	14,93	11,52	8,35	
	C ₇	18,46	12,77	13,94	
	C ₈	22,00	14,03	19,52	

De igual forma que sucedía con los valores q_a , el valor de la entropía aumenta con el número de átomos de carbono de la cadena de n-alcano, siendo también para las muestras de gel de sílice tratadas entre 700 y 900°C del mismo orden de magnitud. Comparando estos valores con los calculados teóricamente a partir de la entropía de traslación tridimensional, ${}_3S_t$, dada por la ecuación

$${}_3S_t = R \ln (M^{3/2} T^{5/2}) - 9,26 \quad [123]$$

donde M es el peso molecular de adsorbato y T es la temperatura absoluta (K), y la entropía bidimensional dada por la ecuación

$${}_2S_t = R \ln (M T A_s) + 275,32 \quad [124]$$

donde A_s es el área efectiva de la molécula en el estado estándar de adsorción y definida como $A_s = 4,08 \cdot T \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ (150,188), se observa como la entropía calculada difiere en gran medida, aproximadamente un factor de 2. Esta pérdida de entropía adicional es atribuida a la pérdida de movimiento vibracional y rotacional de las moléculas del n-alcano sobre la superficie. Sin embargo, la muestra de gel de sílice tratada a 1000°C no presenta esta alta pérdida, sino más bien es poco significativa indicando que los vapores prácticamente no pierden grados de libertad y en consecuencia las interacciones adsorbente adsorbato son muy débiles.

El valor de $-\Delta G$ para cada una de las muestras de sílice se incrementa de una forma continua, aproximadamente $3,3 \text{ kJmol}^{-1}$, para las muestras tratadas a 700, 800 y 900°C, y $1,25 \text{ kJmol}^{-1}$ para la muestra de 1000°C. Este incremento paulatino y constante implica que la adsorción de los n-alcenos se produce paralelamente a la superficie de la muestra y de esta manera experimentan un mayor número de contactos con la misma. Este incremento es más estable para la muestra tratada a 1000°C puesto que al ser más homogénea, (menos centros de interacción), la molécula de n-alcano adquiere la posición donde la interacción sea máxima.

Esta variación lineal de $-\Delta G$ en función del número de átomos de carbono es utilizada para el cálculo de la contribución por grupo metileno a la adsorción de los n-alcenos por la superficie. En la figura 277 se muestra la representación gráfica de $-\Delta G$ frente al número de carbonos de la cadena de n-alcenos. En todos los casos, esta representación es totalmente lineal obteniéndose valores del coeficiente de correlación mayores de 0,999.

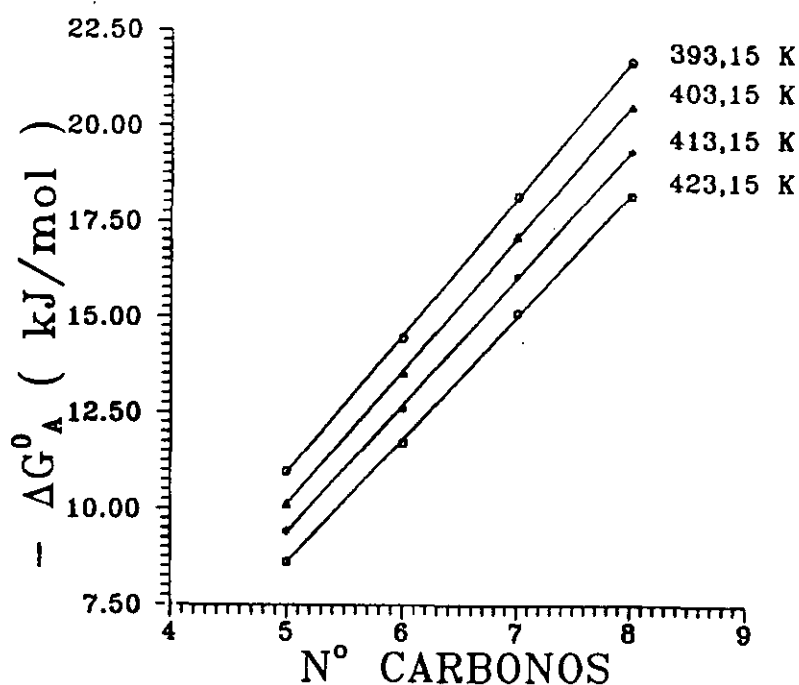


Figura 277.- Variación de $-\Delta G$ en función del número de carbonos de la cadena de n-alcano.

La linealidad observada entre $-\Delta G$ y el número de carbonos de la cadena de n-alcano es característica de la existencia de interacciones no específicas entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Debido a este tipo de interacciones es posible calcular γ_s^D , es decir, la componente de London de la energía libre superficial del adsorbente de acuerdo con la ecuación [32].

En la Tabla XLIV se dan los valores de la componente dispersiva de London para las cuatro muestras estudiadas, en función de la temperatura a la que se ha llevado a cabo la adsorción de los vapores orgánicos.

Puesto que los vapores utilizados son no polares el valor de, γ_s^D estará relacionado con la capacidad que tiene la superficie para generar un dipolo inducido en la molécula de n-alcano. Los valores obtenidos para las muestras tratadas entre 700 y 900°C son bastante elevados teniendo en cuenta que la adsorción de los diferentes vapores se realiza entre 120 y 150°C. Sin embargo, la muestra tratada a 1000°C presenta unos valores bastante bajos indicando que la capacidad de generar un dipolo es pequeña debido a la ya comentada homogeneidad superficial a causa de la eliminación de centros activos mediante el tratamiento térmico realizado.

Probablemente, este bajo valor es debido a que la muestra ya no es gel de sílice sino vidrio de sílice.

TABLA XLIV
Valores de la componente dispersiva de London, γ_s^D (mJm⁻²), para la muestra de gel de sílice tratada térmicamente.

	TEMPERATURA DE ANÁLISIS (K)			
T° (°C)	393,15	403,15	413,15	423,15
700	69,16	64,91	59,27	55,16
800	90,41	83,17	76,39	71,96
900	76,87	72,77	69,15	66,02
1000	9,66	8,44	8,12	7,26

Entre las tres muestras restantes puede observarse como la que presenta un mayor valor de la componente dispersiva de London es la tratada térmicamente a 800°C siendo aproximadamente del mismo valor las tratadas a 700 y 900°C. Este incremento está asociado a la eliminación de los grupos OH superficiales además de la influencia de los potenciales de adsorción generados por los microporos. La muestra tratada térmicamente a 700°C presenta todavía una cierta cantidad de grupos Si-OH superficiales tanto libres como unidos por puente de hidrógeno que son los responsables en parte de la alta interacción. Cuando se trata a 800°C la mayor parte de estos grupos han sido eliminados totalmente de la superficie quedando únicamente grupos Si-O superficiales, es decir, de forma que la superficie se descompensa electrónicamente al perder una molécula de agua. Esta descompensación produce un aumento en la energía superficial que se traduce en un aumento en la componente dispersiva de London. Al tratar la muestra a 900°C comienza a producirse un cierto reordenamiento estructural así como un cierto colapso en los poros induciendo a una menor energía superficial. La muestra tratada a 1000°C ha sufrido tal reordenación que prácticamente su superficie es vítrea.

VI.1.2.- ADSORCIÓN DE VAPORES POLARES.

El cálculo de la componente específica se realiza mediante el método propuesto por Saint-Flour y Papirer (99) comentado en el capítulo de la Introducción dedicado a la cromatografía. Mediante el valor de I_p es posible determinar las características ácido-base de la superficie de acuerdo con la ecuación ya comentada en el capítulo dedicado a la adsorción a recubrimiento cero:

$$I_p = K_A DN + K_B AN$$

Dependiendo del carácter ácido o básico de la superficie así se producirá la interacción entre la muestra y el vapor.

Desde el punto de vista cualitativo, la superficie se caracterizó mediante el denominado índice ácido-base el cual relaciona los volúmenes de retención de un compuesto básico y uno ácido. De esta forma se tendrá una idea aproximada de las características de la superficie pero no cuantificada como sucede con el cálculo de K_A y K_B .

La adsorción se realizó a la mayor temperatura de análisis, es decir, 150°C y mediante un flujo de gas portador idéntico al utilizado para el n-octano, excepto para el benceno y cloroformo, los cuales presentaban un volumen de retención bajo.

En la figura 278 se muestra el pico cromatográfico obtenido en la inyección de tetrahidrofurano (THF) sobre la muestra de sílice tratada a 700°C.

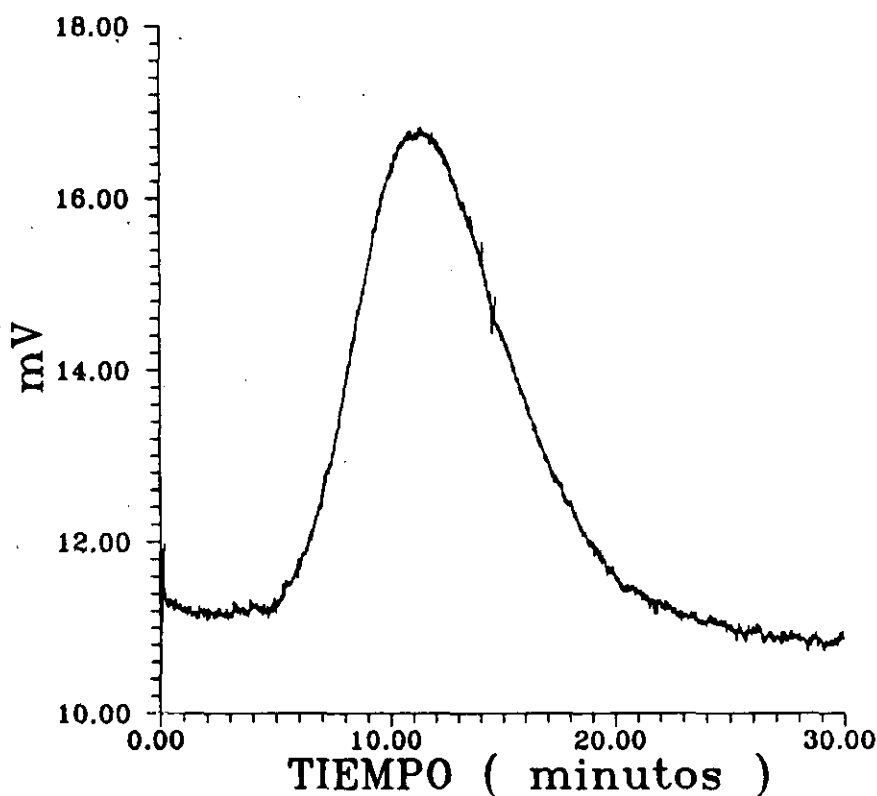


Figura 278.- Pico de elución de tetrahidrofurano sobre la muestra de gel de sílice tratada térmicamente a 700°C.

Como puede apreciarse, el pico obtenido es asimétrico exhibiendo un comienzo bastante rápido para posteriormente mostrar una cola, lo que es consecuencia de las interacciones específicas adsorbente-adsorbato. Para todos los demás vapores, la forma del pico era totalmente similar variando únicamente el tiempo del máximo del pico o tiempo de retención.

En la figura 279 se exponen las representaciones gráficas del valor de $RTL_n(V_n)$ en función de $\log(P_0)$ a 150°C para las muestras de gel de sílice tratadas a 700 , 800 , 900 y 1000°C .

En dichas gráficas puede observarse como los n-alcanos se ajustan perfectamente a una línea recta puesto que únicamente intercambian interacciones no específicas. Sin embargo, los vapores específicos se desplazan de esta línea de referencia una cierta cantidad que dependerá de su grado de interacción.

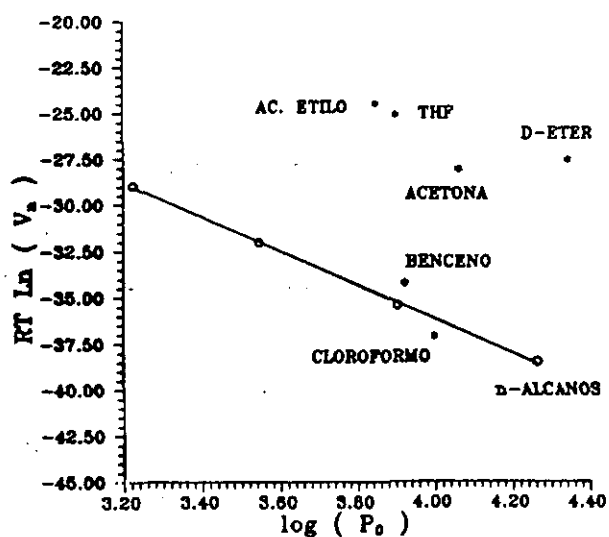
Tanto los vapores orgánicos básicos, dietil-éter y THF, como los anfóteros, acetona y acetato de etilo, se encuentran bastante separados de la línea de referencia de los n-alcanos, indicando que se producen interacciones fuertes adsorbente y adsorbato, mientras que en el caso de los vapores ácidos, benceno y cloroformo, esta distancia es muy pequeña e, incluso en el caso del cloroformo, este se encuentra por debajo de dicha línea de referencia, es decir, puede considerarse como una distancia negativa. Debido al alto valor de DN, el cloroformo es un compuesto muy ácido, por lo que la distancia negativa puede explicarse como un efecto repulsivo existente entre la superficie y el vapor. Por tanto, en una primera aproximación puede decirse que las muestras tratadas a 700 , 800 y 900°C son de carácter ácido.

El benceno por su parte aunque es también ácido posee un cierto valor de DN, carácter básico, que es suficiente como para interaccionar más fuertemente que el cloroformo.

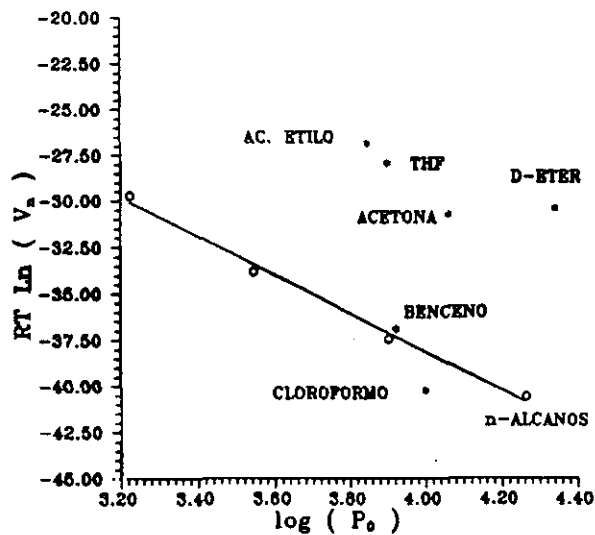
De todas formas, el poder determinar la variación que sufre la superficie con el tratamiento térmico únicamente puede verse de forma cuantitativa mediante los valores de I_p que se dan en la Tabla XLV.

Los datos aquí expuestos respecto a los compuestos ácidos corroboran lo anteriormente comentado y es la disminución de la componente específica, I_p , con el aumento en la temperatura de tratamiento térmico hasta los 900°C . Esto implica que la superficie de la sílice cada vez adquiere un mayor comportamiento ácido o aceptora de electrones. La basicidad de la muestra podría venir dado por el contenido en grupos silanoles, Si-OH, superficiales. Esto indica que la superficie se halla libre de ellos lo que confirma lo comentado en el apartado dedicado a la deconvolución gaussiana del tratamiento térmico.

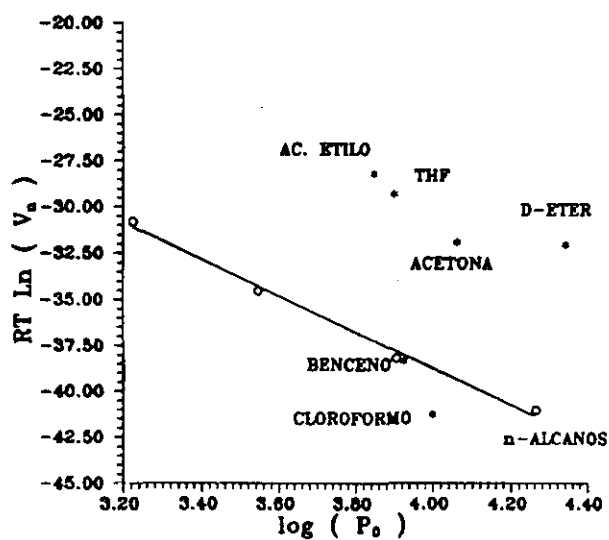
Para las muestras tratadas entre 700°C y 900°C , de los dos compuestos básicos utilizados, la mayor disminución se produce en el THF, un 16% frente al 14% que sufre el dietil-éter debido a un mayor valor de AN que posee el THF.



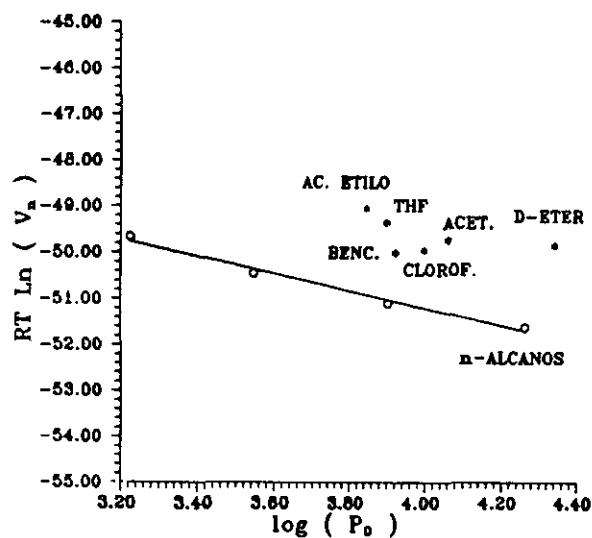
$\text{SiO}_2 - 700^\circ\text{C}$



$\text{SiO}_2 - 800^\circ\text{C}$



$\text{SiO}_2 - 900^\circ\text{C}$



$\text{SiO}_2 - 1000^\circ\text{C}$

Figura 279.- Variación de $RT \ln(V_n)$ en función de $\log(P_0)$ para la muestra de gel de sílice tratada térmicamente.

TABLA XLV

Valores de la componente específica, I_p (kJmol^{-1}), para la muestra de gel de sílice tratada térmicamente a la temperatura de análisis de 150°C .

$T^a(^{\circ}\text{C})$	ÁCIDOS		ANFÓTEROS		BÁSICOS	
	Cloroformo	Benceno	Acetona	Ac. Etilo	D-Éter	THF
700	-0,94	1,22	8,63	10,24	11,72	10,10
800	-2,13	0,43	8,01	9,68	11,26	9,14
900	-2,51	-0,34	7,45	9,06	10,09	8,44
1000	1,25	1,05	1,58	1,87	1,99	1,65

De igual forma sucede con los vapores anfóteros, acetona y acetato del etilo, en los cuales la mayor disminución la produce el de mayor valor de AN, en este caso la acetona, puesto que el valor de DN muy próximo entre ellos.

Este mismo comportamiento puede observarse en los valores de I_p vapores básicos y anfóteros, es decir, una disminución hasta 900°C .

La muestra tratada a 1000°C presenta un comportamiento diferente a las muestras restantes. Los valores de I_p para todos los vapores polares son prácticamente parecidos disminuyendo de forma manera muy acusada, no teniendo prácticamente efecto el carácter ácido o básico del adsorbato.

Vistos estos datos puede afirmarse que la superficie de la sílice es extremadamente ácida entre los 700 y 900°C de temperatura de tratamiento, es decir, aceptora de electrones debido a la eliminación de los grupos hidroxilos superficiales de los grupos Si-OH. El efecto del tratamiento térmico produce la eliminación de estos grupos con lo que los átomos de sílice quedan, si no se pueden enlazar entre ellos, con un defecto de electrones que tiende a compensarse con el exceso de los mismos que poseen las moléculas de los vapores polares.

Como se ha comentado anteriormente, la muestra tratada a 1000°C presenta un *comportamiento totalmente diferente*. En este caso puede afirmarse que la temperatura de tratamiento ha hecho que la muestra se estabilice tanto electrónica como superficialmente de **forma que es tan homogénea que ninguno de los vapores polares interacciona con suficiente fuerza** como para poder caracterizar la superficie en cuanto a acidez o basicidad. Esto confirma lo comentado anteriormente en la adsorción de los n-alcanos, donde la componente de London,

para esta muestra, era extremadamente baja en comparación con la de 700, 800 y 900°C, es decir, la superficie no tiene capacidad de inducción de dipolos en los n-alcenos y no tiene una gran capacidad como para interaccionar con los vapores polares.

En la figura 280 se muestra la tendencia que presenta el valor de la interacción específica, I_{sp} , en función del valor de DN de los compuestos polares, es decir, en función del carácter ácido de la superficie.

Como puede observarse, las tendencias de las rectas para los tratamientos térmicos comprendido entre los 700 y 900°C son muy similares y aproximadamente de la misma pendiente, si bien se aprecia como dicha recta disminuye con el valor de I_{sp} . Por tanto la superficie va perdiendo carácter ácido y ya para la muestra tratada a 1000°C la tendencia de la recta es prácticamente plana, es decir, de pendiente próxima a 0 indicando que la superficie en este caso se hace homogénea (o estabilizada electrónicamente) no existiendo interacción fuerte con los vapores polares. Por tanto, esta superficie intercambia con los vapores polares únicamente interacciones de tipo dispersivo.

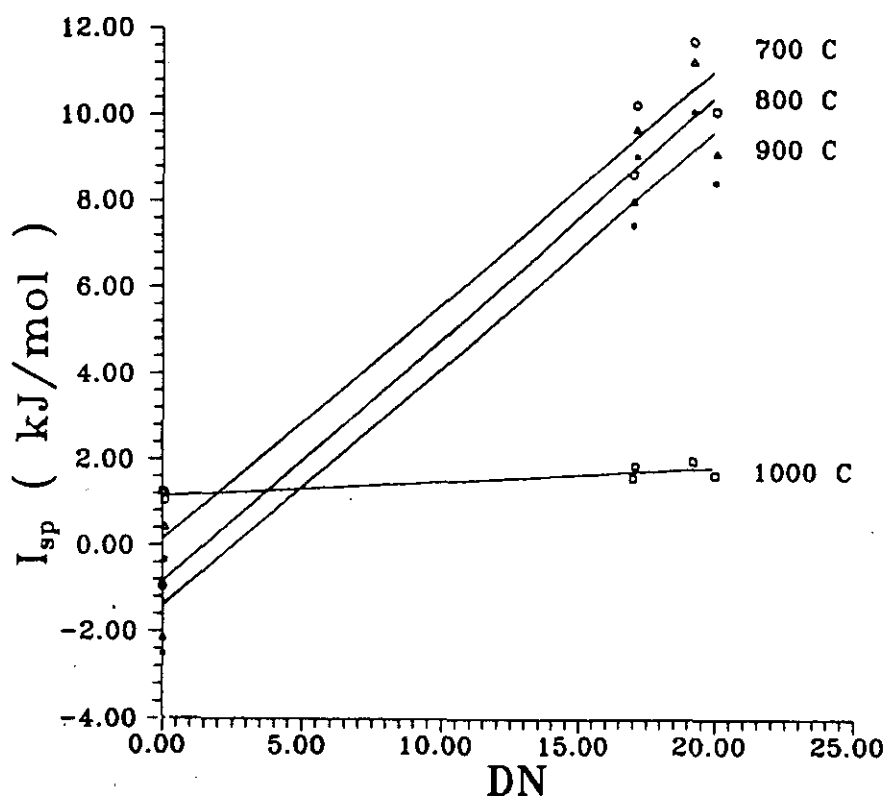


Figura 280.- Variación de I_{sp} en función del valor de DN para los compuestos polares sobre la muestra de gel de sílice tratada térmicamente.

En la figura 281 se muestra la tendencia que presenta el valor de I_{sp} en función de AN, o carácter ácido de los diferentes vapores y en consecuencia informará sobre el carácter básico de la superficie.

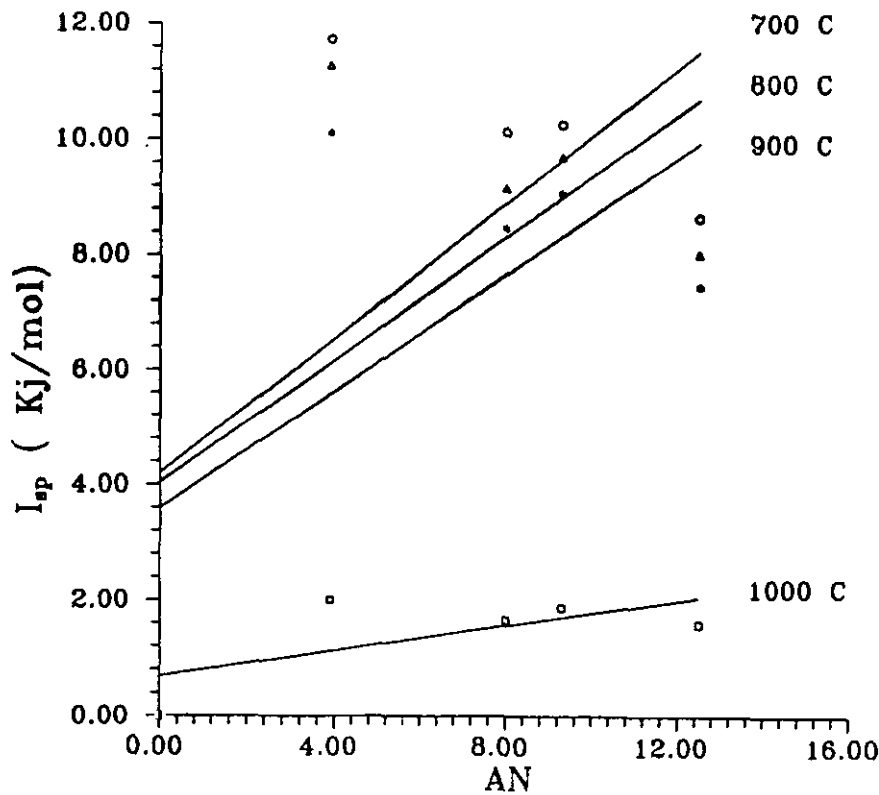


Figura 281.- Variación de I_{sp} en función del valor de AN para los compuestos polares sobre la muestra de gel de sílice tratada térmicamente.

Como puede observarse la tendencia observada indica que la superficie también tiende a eliminar su carácter básico debido a la menor pendiente que van presentando las muestras a medida que aumenta el tratamiento térmico. La muestra tratada a 1000°C presenta, igual que en la representación en función de DN, una tendencia prácticamente lineal, lo que implica que la interacción mediante centros básicos de la muestra es muy débil.

Por tanto, la superficie de la sílice tratada a 1000°C no posee en gran medida centros ácidos y básicos.

Todo lo visto hasta ahora muestra como la superficie de la sílice se modifica superficialmente desde un punto de vista cualitativo en función del tratamiento térmico realizado. **Cuantitativamente, la determinación de las constantes ácidas y básicas se llevó a cabo mediante la representación gráfica de I_{sp}/AN en función de DN/AN , obteniendo de esta forma dichos valores.**

En la figura 282 se muestra esta variación donde a partir de la ordenada en el origen se obtiene la constante básica de la superficie y de la pendiente la constante ácida. La tendencia que presenta esta gráfica es similar a las vistas anteriormente, mostrando como la recta de ajuste va tendiendo a hacerse paralela a medida que aumenta el tratamiento térmico.

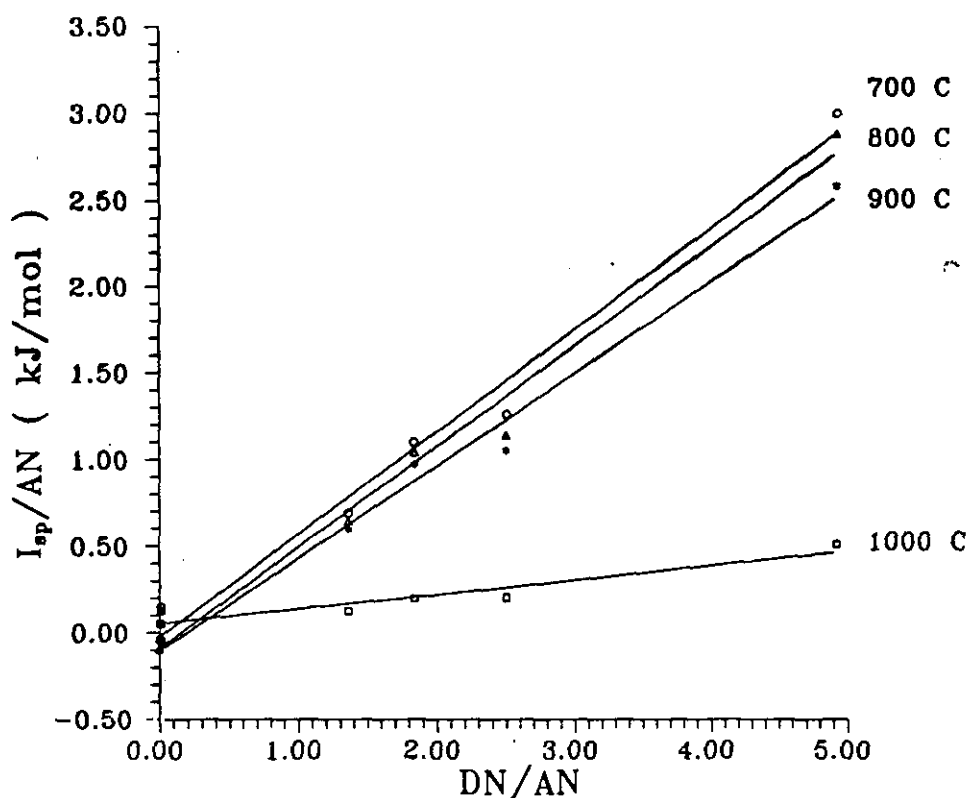


Figura 282.- Variación de I_{sp}/AN en función del valor de DN/AN para los compuestos polares sobre la muestra de gel de sílice tratada térmicamente.

En la Tabla XLVI se dan los valores de la constante ácida, K_A , constante básica, K_B , y el índice ácido-base, Ω , tomando como referencias el vapor más ácido y el vapor más básico, cloroformo y THF respectivamente.

Según los datos mostrados en esta Tabla el valor de la constante ácida, K_A , disminuye ligeramente entre 700 y 900°C es decir, la acidez decrece, lo mismo sucede con la constante básica puesto que esta se hace más negativa, más repulsiva sobre todo con los vapores ácidos, benceno y cloroformo. Para la muestra tratada a 1000°C los valores de dichas constantes prácticamente se anulan indicando que la superficie no tiene ni carácter ácido ni básico, es decir, **ni acepta ni cede electrones, es bastante neutra al intercambio electrónico y, como se ha comentado anteriormente, las interacciones que se intercambian entre el adsorbente y el adsorbato son predominantemente de carácter dispersivo.** Este hecho es originado por la

vitrificación de la muestra.

El valor del índice ácido-base indica que existe una interacción de tipo superficie ácida-vapor básico debido al alto valor de Ω . Este valor se mantiene aproximadamente entre 700 y 900°C disminuyendo drásticamente hasta prácticamente la unidad para la muestra tratada a 1000°C, es decir, las interacciones producidas entre la superficie y los vapores polares son del mismo orden de magnitud.

TABLA XLVI
Valores de K_A , K_B y Ω para la muestra de gel de sílice tratada térmicamente a la temperatura de análisis de 150°C.

T°(°C)	K_A	K_B	Ω
700	0,501	-0,021	29,980
800	0,580	-0,085	34,805
900	0,530	-0,102	29,720
1000	0,083	0,057	1,183

VI.2.- CROMATOGRAFÍA A DILUCIÓN INFINITA EN EL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO TRATADO TÉRMICAMENTE.

VI.2.1.- ADSORCIÓN DE N-ALCANOS.

Las muestras de zircona caracterizadas superficialmente por cromatografía inversa han sido las tratadas térmicamente a 300, 500, 900 y 1000°C. Estas muestras fueron elegidas debido a los cambios estructurales que se producen durante el calentamiento. Así, dependiendo de la estructura deberá, en principio, cambiar el comportamiento respecto a la adsorción.

La columna cromatográfica de la muestra de zircona tratada a 300°C presentaba una alta adsorción, incluso para el pentano a 150°C, apareciendo los picos extremadamente anchos. Probablemente, si esta misma columna se hubiese utilizado para los vapores específicos los picos obtenidos serían tan anchos que la consecución de la línea base se alcanzaría a tiempos mayores de un día, siempre y cuando la cantidad inyectada fuese lo suficientemente alta como para poder ser detectada por el cromatógrafo. Si esta cantidad es pequeña, la anchura del pico hace que éste prácticamente desaparezca, siendo similar al ruido del detector. Es de resaltar que la inyección de n-pentano daba lugar a picos cromatográficos de más de 1 hora de tiempo de retención. Por este motivo se acortó la columna cromatográfica introduciendo en su interior una cantidad suficiente de muestra como para poder detectar los picos claramente. Así, la cantidad de muestra introducida a 300°C fue únicamente de 0,05 gr.

La muestra de zircona tratada a 500°C presentaba el mismo comportamiento pero bastante menos acusado.

Las muestras tratadas a 900 y 1000°C mostraron picos de elución totalmente simétricos tal y como se presenta en la figura 283, donde el volumen de retención era totalmente independiente de la cantidad de concentración de vapor inyectada. En todas las muestras se realizaron 5 inyecciones, observándose que el error máximo en las muestras de 500, 900 y 1000°C era del 2%, mientras que para la muestra de 300°C, al haber una pequeña cantidad en la columna, estos errores eran un poco superiores, como máximo de 5%.

La determinación del volumen de retención óptimo se llevó a cabo mediante la variación del flujo obteniéndose la correspondiente gráfica, $V_R = f(\text{Flujo})$, y ajustando el mismo en la zona lineal de la representación. Esta gráfica es totalmente similar a la obtenida para la muestra de gel de sílice.

En la Tabla XLVII se presentan los valores de la constante de Henry, k , para cada uno de los alcanos a las cuatro temperaturas de análisis. Puede observarse como, al igual, que en el caso del gel de sílice, el valor de k , disminuye, para el mismo n-alcano, a medida que aumenta

la temperatura de análisis. Puesto que la ecuación de Henry implica una proporcionalidad entre la presión y la concentración de vapor sobre la superficie, esta disminución es debido a una menor interacción adsorbente-adsorbato como consecuencia de una mayor velocidad en las moléculas del gas que se traduce en un mayor número de choques, mayor energía cinética, y una menor adsorción sobre la superficie.

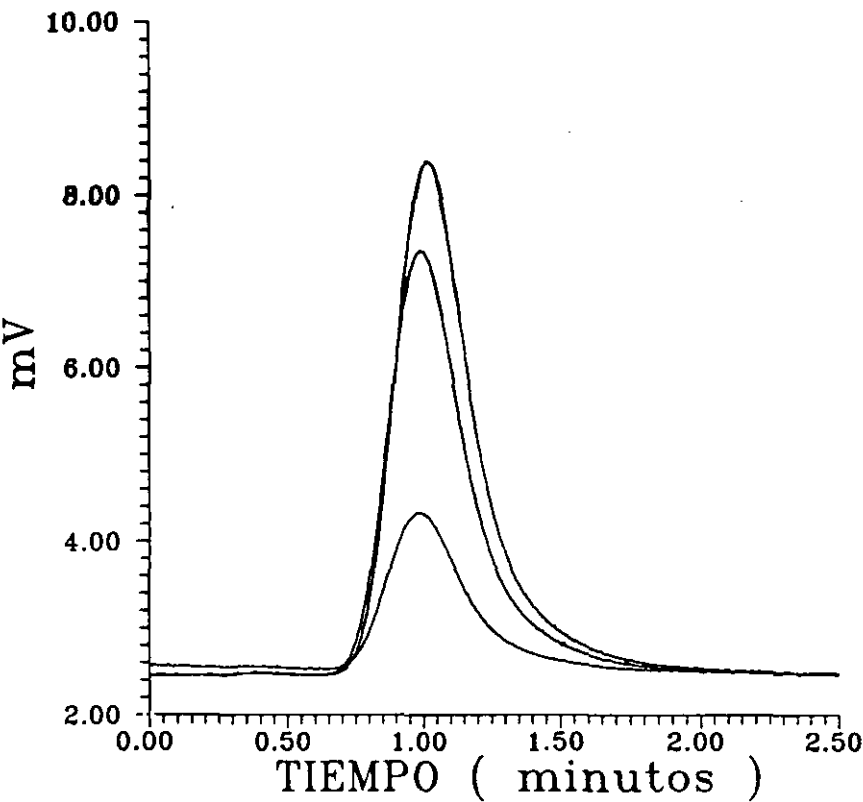


Figura 283.- Picos de elución de n-pentano sobre la muestra de hidróxido de zirconio tratado térmicamente a 900°C a tres concentraciones diferentes.

Para las diferentes muestras, respecto del mismo vapor y a la misma temperatura de análisis, se observa como el mayor valor de la constante de Henry se da en la muestra tratada a 500°C, formada por zircona tetragonal no cristalizada en su totalidad. Es mayor incluso que la muestra tratada a 300°C, aunque puede ser debido al menor peso utilizado. Cuando la muestra cristaliza en la forma tetragonal (tratada a 900°C) el valor de k_s disminuye y este decrecimiento se hace más acusado para la muestra tratada a 1000°C. Por tanto, la adsorción es función de la cristalinidad de la muestra y de la superficie específica y porosidad.

TABLA XLVII

Variación del coeficiente de partición, k_p (m) * 10⁶, para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente en función de la temperatura de análisis.

T° (°C)	ALCANO	TEMPERATURA DE ANÁLISIS (K)			
		393,15	403,15	413,15	423,15
300	C ₅	0,309	0,196	0,132	0,094
	C ₆	1,087	0,643	0,408	0,273
	C ₇	3,831	2,107	1,258	0,792
	C ₈	13,496	6,906	3,875	2,295
500	C ₅	0,397	0,286	0,217	0,169
	C ₆	1,605	1,082	0,785	0,565
	C ₇	8,041	5,118	3,286	2,214
	C ₈	51,031	26,120	13,473	7,289
900	C ₅	0,438	0,377	0,322	0,279
	C ₆	1,660	1,134	0,807	0,591
	C ₇	12,017	3,926	2,607	1,765
	C ₈	36,965	21,038	12,680	7,764
1000	C ₅	0,246	0,207	0,176	0,150
	C ₆	1,071	0,790	0,590	0,452
	C ₇	4,239	2,837	1,936	1,346
	C ₈	19,387	10,577	6,530	4,053

Puesto que la muestra tratada a 1000°C está formada principalmente por zircona monoclínica siendo la que menor k_p presenta puede decirse que la adsorción varía de la forma:

amorfa > tetragonal - amorfa > tetragonal - monoclínica > monoclínica - tetragonal

y en consecuencia las muestras siguen una tendencia inversa en cuanto a su homogeneidad superficial siendo la más homogénea la muestra tratada térmicamente a 1000°C. De todas formas, esta homogeneidad superficial no es tan alta, como en la muestra de gel de sílice comentada anteriormente a pesar de su menor superficie específica.

En la figura 284 se muestran las representaciones gráficas del logaritmo neperiano del valor de la constante de Henry en función de la inversa de la temperatura absoluta para la muestra tratada a 500°C. Todas las demás muestras siguen la misma tendencia, es decir, son totalmente lineales con coeficientes de correlación mayores de 0,999.

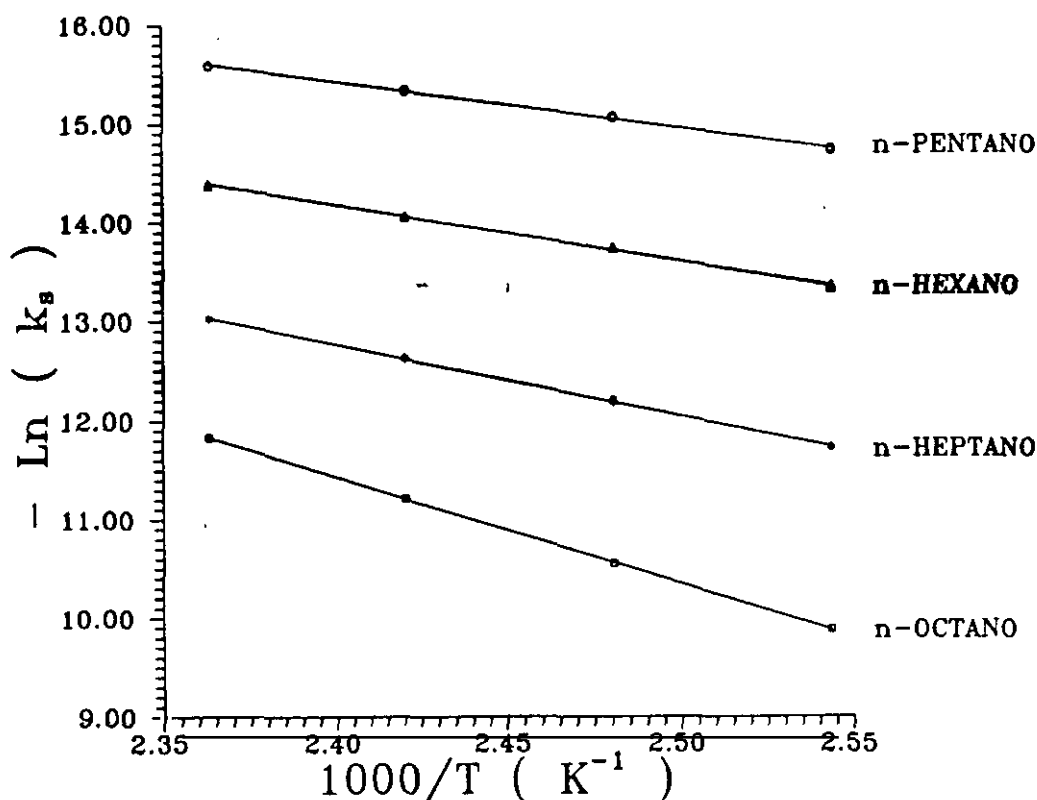


Figura 284.- Variación de $-\ln k_s$ en función de la inversa de la temperatura absoluta para la muestra de hidróxido de zirconio tratada térmicamente a 500°C.

A partir de la pendiente se obtiene el valor del calor diferencial de adsorción o entalpía de adsorción. Las restantes variables termodinámicas, energía libre superficial y entropía se calculan según la ecuaciones ya comentadas. En la Tabla XLVIII se dan los valores de estas variables correspondientes a las cuatro muestras estudiadas.

Una mejor información sobre la energía superficial se obtiene de los valores de las diferentes variables termodinámicas, entalpía, entropía y energía libre de adsorción.

Los valores de que son máximos para la muestra tratada a 300°C, zircona amorfa, y van disminuyendo a medida que aumenta el tratamiento térmico. Sin embargo, puede observarse como dichos valores son muy próximos o prácticamente iguales para las muestras tratadas a 900 y 1000°C, zircona tetragonal y monoclinica. Esto implica que la reordenación estructural tetragonal --> monoclinica o bien, el cambio en la cristalinidad de la muestra no supone un cambio en los centros activos de la superficie.

TABLA XLVIII

Variables Termodinámicas estándar para la adsorción a recubrimiento cero de los n-alcenos sobre la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente en el intervalo de temperaturas 120-150 °C.

T° (°C)	ALCANO	-qd (kJmol ⁻¹)	-ΔG° _A (kJmol ⁻¹)	-ΔS° _A (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	-ΔH° _L (kJmol ⁻¹)
300	C ₅	54,73	13,21	101,47	23,72
	C ₆	63,68	17,14	113,76	27,30
	C ₇	72,63	21,06	126,06	30,88
	C ₈	81,58	24,99	138,35	34,46
500	C ₅	39,23	14,90	59,60	,S _{r-2} S _i
	C ₆	47,80	19,14	70,20	
	C ₇	59,65	24,16	86,96	
	C ₈	89,91	29,27	148,58	
900	C ₅	20,83	15,78	12,39	52,45
	C ₆	47,76	19,40	69,47	53,19
	C ₇	56,70	23,29	81,85	53,82
	C ₈	71,78	28,87	105,13	54,36
1000	C ₅	22,55	13,73	21,62	
	C ₆	39,85	18,05	53,41	
	C ₇	52,90	22,24	75,13	
	C ₈	70,70	25,72	110,20	

Puede observarse como en todos los casos, excepto para el pentano en las muestras tratadas a 900 y 1000°C, los valores del calor diferencial de adsorción es bastante superior al valor correspondiente a la entalpía de licuefacción de los diferentes vapores. Esto implica que la superficie de la zircona es totalmente heterogénea donde la adsorción está totalmente localizada sobre los centros activos específicos.

Esta heterogeneidad superficial está mejor definida a partir de la entropía del proceso de adsorción. La muestra de zircona tratada a 300°C presenta unos valores de la entropía muy altos y en un intervalo muy pequeño, es decir, la diferencia entre el pentano y octano es del orden de 40 Jmol⁻¹K⁻¹ mientras que para las demás muestras esta diferencia alcanza los 100 Jmol⁻¹K⁻¹.

Si se comparan los valores de la muestra de zircona amorfa con los que se obtienen teóricamente a partir de la entropía tridimensional y bidimensional, (dados también en la misma Tabla) puede decirse que la adsorción de los diferentes vapores se produce mediante una interacción muy fuerte donde las moléculas de *n*-alcano pierden prácticamente la libertad de movimiento translacional y rotacional. Motivo de ello es, como se comentó al principio, la gran anchura que presentaban los diferentes picos cromatográficos.

La escasa diferencia entre las entropías experimentales del pentano y octano es atribuida a la gran heterogeneidad que presenta la muestra de zircona amorfa, formada por una gran cantidad de centros activos que pueden ser asignados a los grupos Zr-OH , ya que esta muestra está formada por hidróxido de zirconio unido a agua de coordinación y a esta temperatura todavía no se han eliminado dichos grupos OH. Además esta muestra presenta una alta superficie específica $184,72 \text{ m}^2/\text{g}$, y una gran microporosidad.

La muestra tratada a 500°C presenta una entropía para el pentano prácticamente similar a la teórica, indicando que la superficie para este vapor es bastante homogénea, hecho que se acentúa para las muestras tratadas a 900 y 1000°C .

En el caso del *n*-hexano se observa como para las muestras tratadas a 500 y 900°C el valor de la entropía experimental es prácticamente la misma, siendo superior a la calculada teóricamente. Por tanto, esta molécula pierde algún grado de libertad. Sin embargo, para la muestra tratada a 1000°C este valor es el mismo que el teórico. La molécula interacciona con la superficie sin perder ningún grado de libertad.

Para el *n*-heptano y *n*-octano los valores disminuyen con el tratamiento térmico, siendo mayores que la entropía teórica en todos los casos. Estas moléculas al ser de mayor longitud tienen una mayor facilidad para interaccionar con los centros activos, y la disminución está asociada a una cierta eliminación de dichos centros que a su vez está relacionado con el cambio estructural que sufre la muestra.

De acuerdo con estos resultados, todo parece indicar que la mejor caracterización superficial se produce con la molécula de *n*-hexano, debido a que mientras que para la muestra de zircona amorfa, formada por numerosos centros activos totalmente aleatorios, presenta un alto valor de la entropía, para las muestras tratadas a 500 y 900°C donde la estructura es tetragonal, la entropía adquiere prácticamente el mismo valor, disminuyendo hasta el valor de la entropía teórica para la muestra tratada a 1000°C . Puesto que la transformación tetragonal-monoclínica implica un reordenamiento estructural, el hexano es capaz de detectar en gran medida ésta reordenación.

Puede decirse que los centros activos superficiales se encuentran separados

aproximadamente la longitud de la cadena de n-hexano para la muestra de zircona monoclinica, por lo tanto no pierde ningún grado de libertad. Sin embargo, en la muestra tetragonal estos centros activos están menos espaciados lo que implica más centros de anclaje del n-hexano y en consecuencia una menor movilidad.

Respecto de los valores de la energía libre superficial puede observarse que para todos los vapores son aproximadamente de la misma magnitud y que se encuentran bastante uniformemente espaciados respecto al número de carbonos de la molécula de n-alcano.

En la figura 285 se muestra la variación de $-\Delta G$ con el número de átomos de carbonos de la molécula de n-alcano, observándose también en todos los casos, como la variación es totalmente lineal con valores de coeficiente de correlación superiores a 0,999. Únicamente se muestra la gráfica correspondiente a la muestra tratada a 500°C. Las restantes son de forma similar.

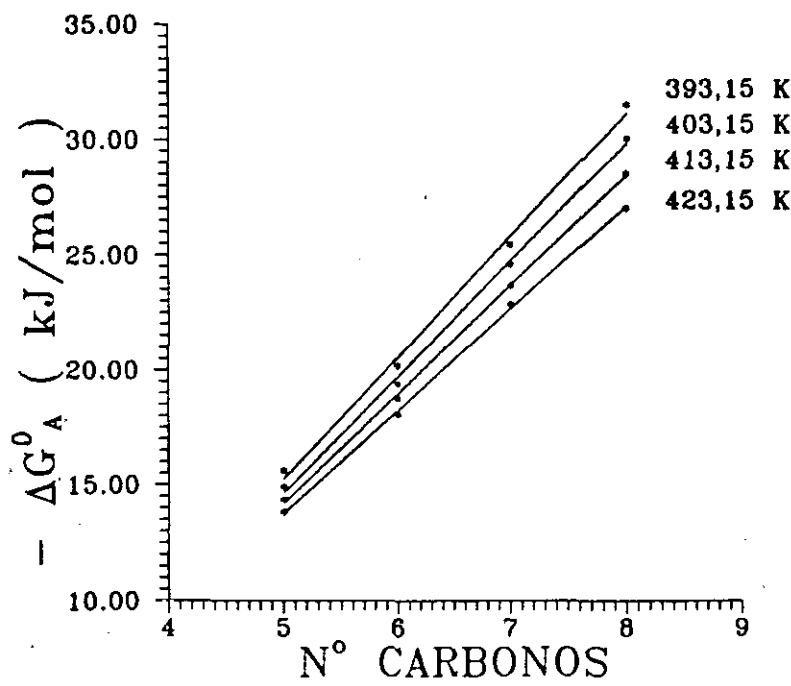


Figura 285.- Variación de $-\Delta G$ en función del número de carbonos de la cadena de n-alcano para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente a 500°C.

En la Tabla IL se dan los valores de la componente de London, γ_s^D , para las cuatro muestras de zircona estudiadas y a las cuatro temperaturas de experimentación.

TABLA II

Valores de la componente dispersiva de London, γ_s^D (mJm⁻²), para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente.

T° (C)	TEMPERATURA DE ANÁLISIS (K)			
	393,15	403,15	413,15	423,15
300	91,11	85,14	80,33	75,39
500	150,47	137,74	121,05	106,47
900	134,18	106,99	94,32	81,47
1000	120,44	103,28	91,67	80,08

Los valores que presenta la componente dispersiva de London son muy altos en todos los casos, mostrando una tendencia decreciente a medida que aumenta la cristalinidad, por lo tanto, γ_s^D está relacionada con la energía superficial. Anteriormente se había comentado como la muestra que presentaba una mayor energía era la tratada a 300°C mientras que aquí la componente de London es la más baja de las cuatro muestras. Esta baja componente puede estar asociada a la pequeña cantidad de muestra utilizada en la caracterización, únicamente 0,05 gr. Teniendo en cuenta que la muestra de zircona tratada a 500°C es en gran parte tetragonal con cierta cantidad de amorfa y posee un valor de la componente de London superior a la muestra tratada a 900°C, cuya cristalinidad es prácticamente tetragonal, es posible deducir que dicha disminución es producida por la eliminación de la fase amorfa y la diferencia entre los valores de γ_s^D de las muestras tratadas a 500 y 900°C debería sumarse a la de 300°C para que diese el valor de la forma totalmente amorfa. Además si estos valores se ajustan a una recta, se obtiene un coeficiente de correlación de 0,99, dando un valor de la componente de London para la muestra tratada a 300°C de 162,30, 151,59, 132,87 y 117,11 mJm⁻² para las temperaturas de 120, 130, 140 y 150°C respectivamente, que estaría más de acuerdo con el mayor calor de adsorción que presenta esta muestra.

De todas formas, como se había comentado anteriormente, los valores de γ_s^D son bastante grandes para la temperatura a la que se realiza la adsorción, implicando que la superficie de la zircona, en todas sus fases cristalinas, es bastante energética ya que posee una gran facilidad para crear dipolos inducidos en los diferentes vapores orgánicos. Este hecho está asociado al gran carácter básico y ácido que presenta, tal y como se discutirá a continuación en relación con las interacciones específicas.

VI.2.2.- ADSORCIÓN DE VAPORES POLARES.

La alta interacción que presenta la muestra de zircona tratada térmicamente y que viene determinada por la componente dispersiva de London, induce a pensar que con los vapores polares esta interacción puede ser todavía mayor, sobre todo para la zircona amorfa y amorfa-tetragonal.

En la figura 286 se muestra el pico cromatográfico obtenido para la muestra de zircona tratada a 900°C cuando se inyecta un compuesto básico, como es el tetrahidrofurano. La característica de este pico, al igual que como se comentó en el caso del gel de sílice, es la asimetría debida sobre todo por su gran anchura, indicando que la adsorción se produce sobre centros activos de gran energía cuya interacción es ácido-base. En este caso los tiempos de retención, o tiempo del máximo del pico eran superiores a las 2 horas cuando se utilizaron vapores anfóteros y básicos.

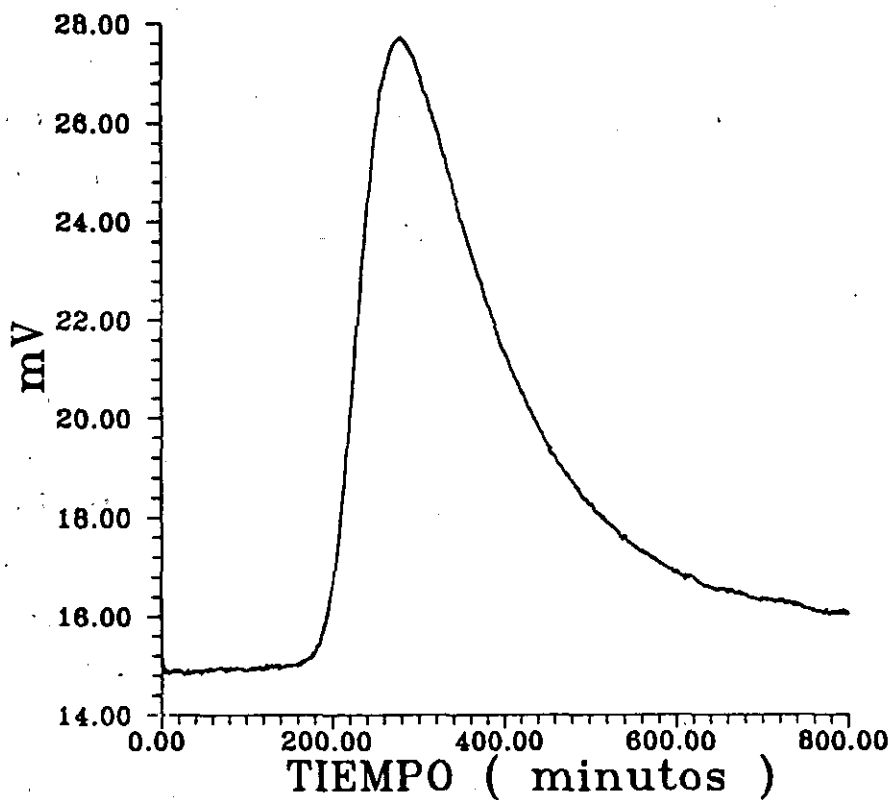


Figura 286.- Pico de elución de tetrahidrofurano sobre la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente a 1000°C.

En la figura 287 se muestran las representaciones gráficas $RTL_n(V_n)$ frente al $\log(P_0)$ en donde la línea base formada por los alcanos (n-pentano hasta n-octano) puede ajustarse perfectamente a una recta. Los demás vapores se separan más o menos de esta línea base de referencia.

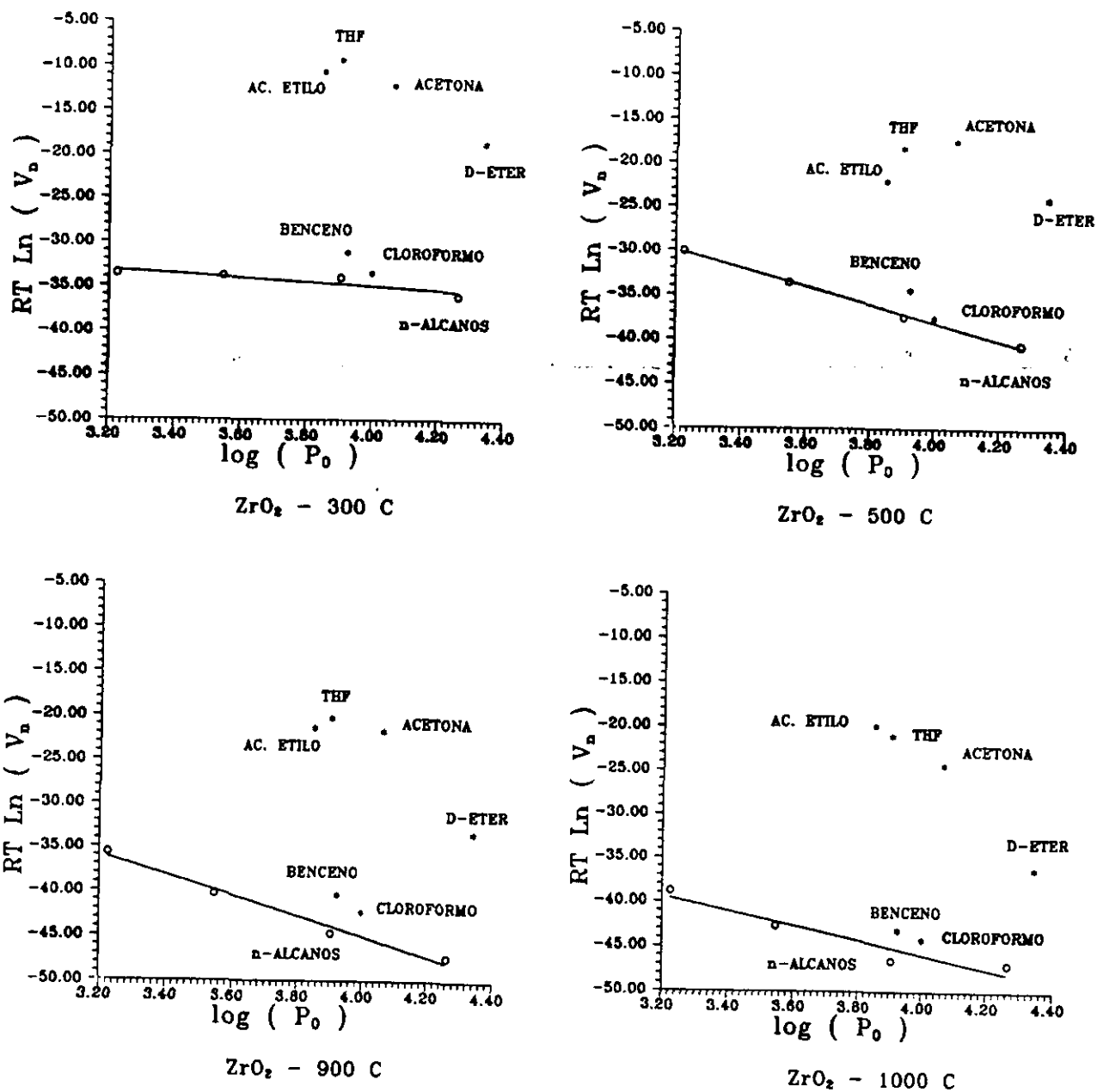


Figura 287.- Variación de $RT \ln(V_n)$ en función de $\log(P_0)$ para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente.

A diferencia de las del gel de sílice la primera característica fundamental que presentan todas las representaciones es que incluso el benceno, y en mayor medida el cloroformo, se encuentran en todos los casos por encima de esta línea base y por tanto intercambiando interacciones ácido-base más fuertes que en el caso del gel de sílice.

Los valores de la interacción específica, I_{sp} , determinados a partir de esta representación están dados en la Tabla L para las cuatro muestras de zircona estudiadas.

TABLA L

Valores de la componente específica, I_{sp} (kJmol^{-1}), para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente a la temperatura de 150°C .

T° (°C)	ÁCIDOS		ANFÓTEROS		BÁSICOS	
	Cloroformo	Benceno	Acetona	Ac. Etilo	D-Éter	THF
300	0,61	2,88	21,96	23,35	15,68	24,71
500	0,55	2,90	21,27	14,48	17,56	18,83
900	2,67	3,74	24,04	21,92	15,57	23,63
1000	3,53	3,71	24,08	26,07	15,37	25,54

Puede observarse como tanto el cloroformo como el benceno mantienen prácticamente el mismo valor de I_{sp} para las muestras tratadas a 300 y 500°C aumentando considerablemente para las muestras tratadas a 900 y 1000°C . Por tanto la zircona aumenta su capacidad de ceder electrones (es más básica) a medida que aumenta su cristalinidad, tetragonal y monoclinica, siendo esta capacidad del mismo orden de magnitud en el caso del benceno, mientras que para el cloroformo sigue aumentando debido a que este compuesto no posee contribución donora de electrones. Por tanto, la basicidad de la muestra aumenta con el tratamiento térmico.

Los vapores anfóteros se caracterizan por tener ambas contribuciones, ácidas y básicas, aproximadamente iguales, pero esto no implica que el carácter ácido, AN o básico, DN, sea igual. Así mientras que la acetona y acetato de etilo poseen el mismo valor de DN, $17,0$ y $17,1$ respectivamente, no es así en el valor de AN, $12,5$ y $9,3$. Por tanto el cambio en la componente específica será debido principalmente a este valor. Como puede observarse en la Tabla L los valores de I_{sp} de la acetona se incrementan al aumentar el tratamiento térmico realizado sobre la muestra, lo que es debido al mayor valor de AN, indicando que la basicidad de la muestra aumenta. De igual, forma sucede con el acetato de etilo, si bien presenta una tendencia decreciente entre 300 y 500°C para luego finalmente alcanzar un valor de I_{sp} superior al inicial.

Los compuestos básicos, pese a su bajo valor de AN también interaccionan con la superficie muy fuertemente, y, al igual que sucedía con los anfóteros, esta interacción dependerá

del valor relativo de AN (para el dietil-éter y el THF). Los valores obtenidos de I_p están de acuerdo con los datos de AN puesto que el THF posee un mayor carácter ácido. Sin embargo, el valor de la componente I_p es menor para la muestra tratada a 1000°C que para la muestra tratada a 300°C. Esto implica que además de un alto carácter básico de la superficie también posee carácter ácido; este hecho se comentará cuando se obtengan los valores de las constantes ácidas y básicas.

En la figura 288 se muestra la representación gráfica correspondiente al valor de I_p en función de DN para todas las muestras estudiadas.

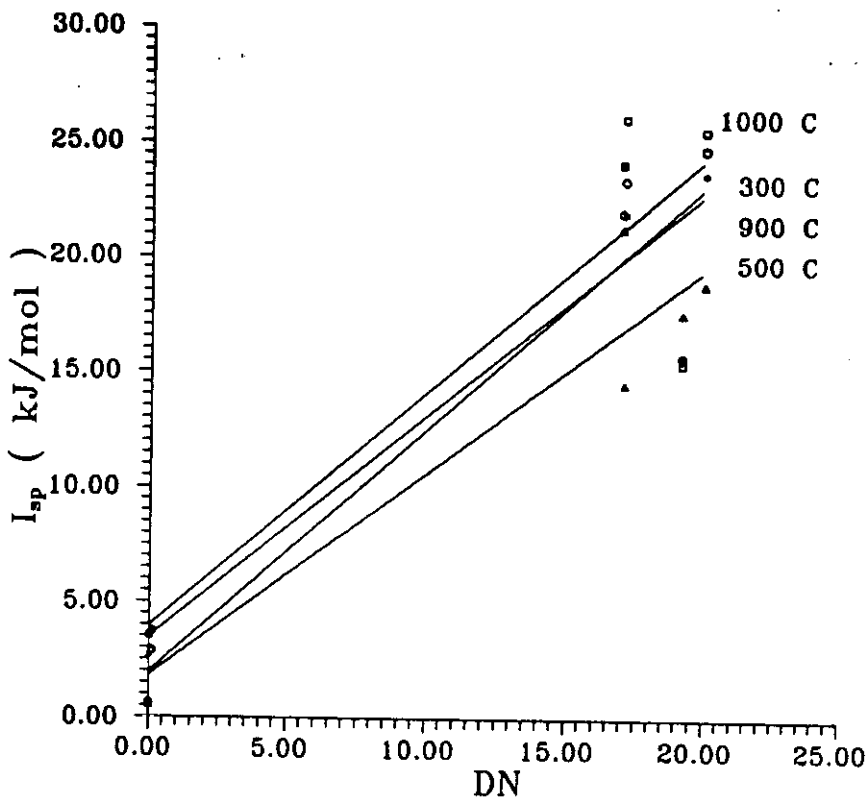


Figura 288.- Variación de I_p en función del valor de DN para los compuestos polares en la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente.

Puede observarse como todas las representaciones presentan una tendencia creciente clara no mostrando en ningún caso, como en el gel de sílice, un comportamiento plano. Sin embargo, mientras que en el gel de sílice la tendencia era a disminuir al aumentar la temperatura de tratamiento, en este caso la tendencia es totalmente inversa. Si bien, como puede apreciarse, la recta correspondiente a la muestra tratada a 500°C se encuentra por debajo de la de 300°C. Esto puede ser debido en cierta medida a un error experimental puesto que, como se comentó en la adsorción de los n-alcanos, se llevó a cabo sobre 0,05 gr. de

muestra.

De todas formas, la tendencia es a aumentar con el tratamiento térmico y puesto que la representación es en función del DN, puede decirse que la muestra se hace más ácida con dicho tratamiento.

En la figura 289 se muestra la representación del parámetro de interacción específica I_{sp} en función de la capacidad aceptora de electrones, AN, de las moléculas de soluto.

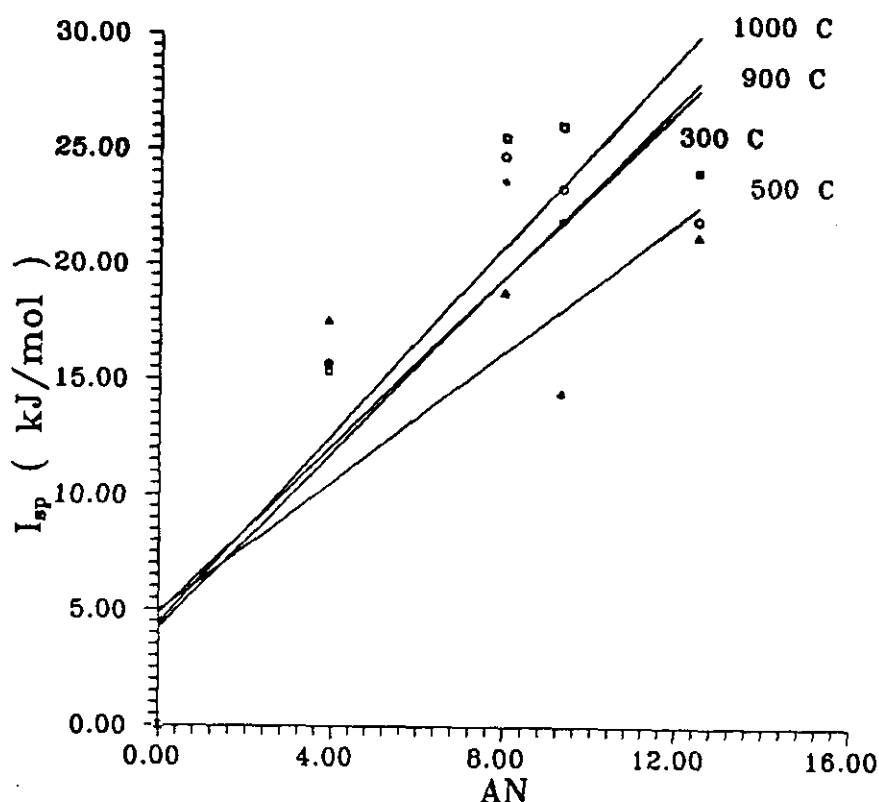


Figura 289.- Variación de I_{sp} en función de AN para los compuestos polares en la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente.

Como puede observarse, la tendencia que presentan las diferentes muestras es idéntica a la representación anterior, produciéndose un incremento en la recta a medida que aumenta el tratamiento térmico. Por tanto esto indica que la muestra se hace más básica al producirse la cristalización.

En la figura 290 se muestran las representaciones gráficas correspondientes a la variación de I_{sp}/AN en función de la relación DN/AN. De esta forma es posible obtener los valores de las constantes ácidas y básicas de la superficie. Estas representaciones presentan la misma tendencia que las anteriormente comentadas en las que se observa como el ajuste es siempre de tipo

creciente.

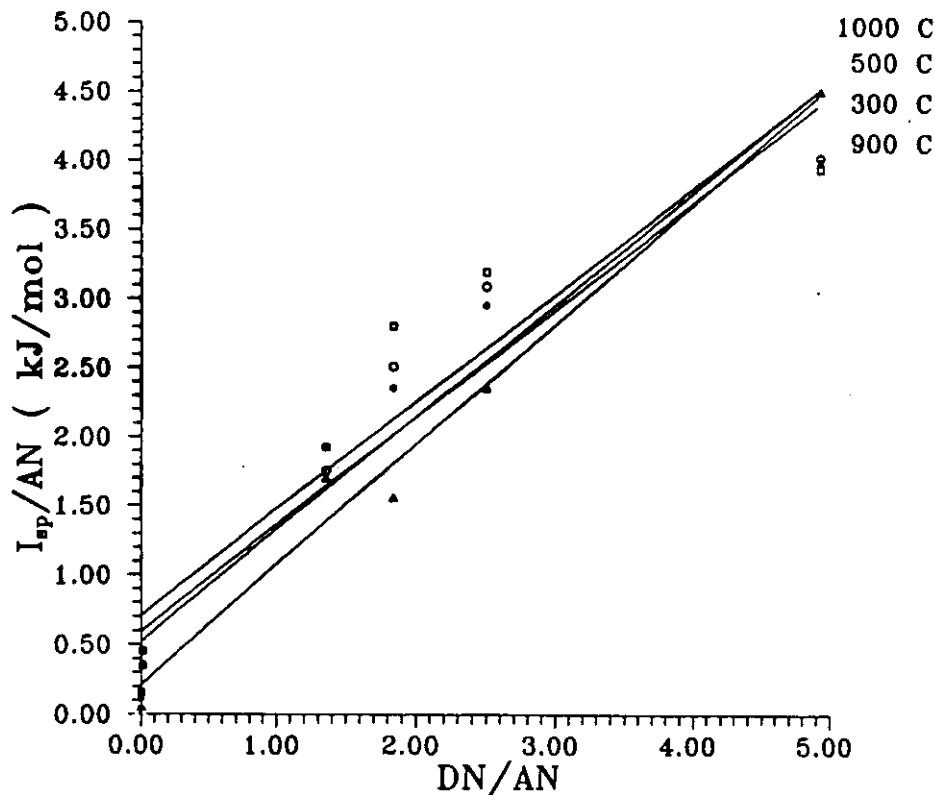


Figura 290.- Variación de I_p/DN en función de AN/DN para los compuestos polares en la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente.

En la Tabla LI se dan los valores de las constantes ácidas y básicas, K_A y K_B y el valor del índice ácido-base Ω .

Teniendo en cuenta que probablemente los datos de la muestra tratada a 300°C no sean correctos (debido al bajo peso de la muestra utilizado) puede observarse como la constante ácida de la superficie disminuye ligeramente con el tratamiento térmico entre 500 y 900°C para mantenerse prácticamente constante a 1000°C.

La constante básica, K_B , sufre una tendencia totalmente opuesta aumentando considerablemente con el aumento del tratamiento térmico, incrementándose en un 20% aproximadamente al pasar de fase tetragonal a fase monoclinica.

Estos datos se ven corroborados por la medida del índice ácido-base, Ω , el cual también aumenta considerablemente entre 500 y 1000°C, implicando por tanto que la superficie de la muestra tiende a ser más básica.

TABLA LI

Valores de K_A , K_B , y Ω para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente a la temperatura de análisis de 150°C.

T° (°C)	K_A	K_B	Ω
300	0,818	0,520	962,309
500	0,868	0,211	240,033
900	0,776	0,592	533,064
1000	0,774	0,706	718,280

Probablemente el carácter ácido que posee la zircona calentada a 300°C sea debido a la presencia del bicarbonato de zirconio formado (tal y como se ha comentado en los espectros infrarrojos). La eliminación de este compuesto hace que la superficie de la zircona presente sus características ácido-base propias.

VI.3.- CROMATOGRAFÍA A DILUCIÓN INFINITA EN GELES DE DIFERENTE RELACIÓN SÍLICE/ZIRCONA TRATADOS TÉRMICAMENTE.

VI.3.1.- ADSORCIÓN DE N-ALCANOS.

La diferencia principal que presentan las muestras de relación 84/16 con respecto a todas las restantes es su baja superficie específica, lo que implica que la determinación del volumen de retención es menos exacta.

En el caso de esta relación 84/16, la adsorción es tan débil que se debió utilizar un flujo de gas portador muy pequeño, del orden de 1-2 ml/min para todos los vapores, no pudiéndose determinar la zona óptima en la cual el volumen de retención no cambia con la variación de flujo. Incluso para este flujo tan bajo tanto el n-pentano como n-hexano presentaban un volumen de retención muy próximo, al incrementar la temperatura de la columna en 10°C.

Para las relaciones 50/50 y 25/75 si se pudo calcular la zona de flujo óptimo donde el volumen de retención no cambia, observándose que el error cometido en su determinación era aproximadamente igual al de las muestras de sílice y zircona, es decir del orden del 2%.

Independientemente de la cantidad de vapor utilizada todas las inyecciones mostraban unos picos simétricos característicos de la zona de concentración donde se cumple la ley de Henry, si bien, como se muestra en la figura 291, algunos de estos picos presentaban una pequeña cola atribuida a la difusión del vapor en el interior de la columna y que no interfería en el cálculo del máximo del pico.

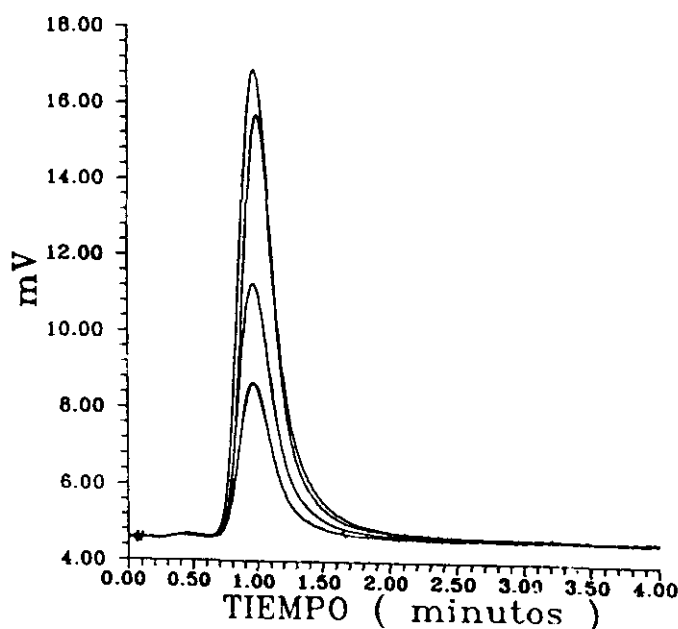


Figura 291.- Picos de elución de n-hexano sobre la muestra de relación sílice/zircona 50/50 a cuatro concentraciones diferentes.

En las Tablas LII, LIII y LIV se dan los valores de la constante de Henry para las muestras de relaciones molares 84/16, 50/50 y 25/75, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 120 y 150°C.

TABLA LII .

Variación del coeficiente de partición, $k_s \text{ (m) } \cdot 10^6$, para la muestra de relación sílice/zircona 84/16 tratada térmicamente en función de la temperatura de análisis.

		TEMPERATURA DE ANÁLISIS (K)			
T° (°C)	ALCANO	393,15	403,15	413,15	423,15
700	C ₅	0,272	0,227	0,191	0,162
	C ₆	0,391	0,306	0,242	0,193
	C ₇	0,705	0,483	0,337	0,239
	C ₈	1,504	0,883	0,532	0,328
800	C ₅	0,229	0,204	0,184	0,167
	C ₆	0,350	0,298	0,256	0,221
	C ₇	0,498	0,412	0,352	0,293
	C ₈	0,789	0,617	0,484	0,389
900	C ₅	0,669	0,660	0,650	0,640
	C ₆	0,936	0,874	0,818	0,768
	C ₇	1,222	1,100	0,995	0,905
	C ₈	1,766	1,494	1,274	1,095
1000	C ₅	0,449	0,341	0,314	0,277
	C ₆	0,567	0,469	0,379	0,324
	C ₇	0,716	0,573	0,459	0,379
	C ₈	0,904	0,704	0,555	0,443

TABLA LIII

Variación del coeficiente de partición, $k_s (m) \cdot 10^6$, para la muestra de relación sílice/zircona 50/50 tratada térmicamente en función de la temperatura de análisis.

		TEMPERATURA DE ANÁLISIS (K)			
T°(°C)	ALCANO	393,15	403,15	413,15	423,15
700	C ₅	0,124	0,109	0,077	0,063
	C ₆	0,305	0,232	0,167	0,132
	C ₇	0,751	0,537	0,370	0,275
	C ₈	1,847	1,245	0,823	0,575
800	C ₅	0,133	0,098	0,079	0,063
	C ₆	0,290	0,205	0,157	0,120
	C ₇	0,631	0,427	0,294	0,229
	C ₈	1,376	0,890	0,604	0,435
900	C ₅	0,097	0,072	0,055	0,042
	C ₆	0,187	0,131	0,094	0,068
	C ₇	0,359	0,241	0,164	0,114
	C ₈	0,692	0,435	0,280	0,184
1000	C ₅	0,209	0,174	0,145	0,125
	C ₆	0,283	0,226	0,186	0,149
	C ₇	0,377	0,279	0,213	0,162
	C ₈	0,504	0,349	0,250	0,180

TABLA LIV

Variación del coeficiente de partición, k_s (m) * 10^6 , para la muestra de relación sílice/zircona 25/75 tratada térmicamente en función de la temperatura de análisis.

T°(°C)	ALCANO	TEMPERATURA ANÁLISIS (K)			
		393,15	403,15	413,15	423,15
700	C ₅	0,303	0,185	0,157	0,121
	C ₆	1,120	0,751	0,517	0,370
	C ₇	4,350	2,568	1,659	1,112
	C ₈	21,328	12,594	7,448	4,282
800	C ₅	0,253	0,205	0,172	0,143
	C ₆	0,818	0,617	0,470	0,364
	C ₇	2,620	1,745	1,205	0,836
	C ₈	10,004	6,123	4,151	2,846
900	C ₅	0,102	0,075	0,062	0,048
	C ₆	0,275	0,190	0,145	0,107
	C ₇	0,691	0,478	0,340	0,244
	C ₈	1,910	1,203	0,796	0,527
1000	C ₅	0,067	0,062	0,056	0,053
	C ₆	0,100	0,087	0,077	0,069
	C ₇	0,149	0,122	0,101	0,084
	C ₈	0,286	0,212	0,164	0,126

Para las tres relaciones molares y el mismo vapor orgánico, el valor de k_s disminuye a medida que aumenta la temperatura de la adsorción. Esto es debido a una menor interacción adsorbente-adsorbato, como consecuencia de un aumento en la energía cinética de las moléculas de vapor producido por un aumento de velocidad de las mismas al aumentar la temperatura.

En todas las muestras utilizadas también se cumple que la constante de Henry aumenta a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena de n-alcano.

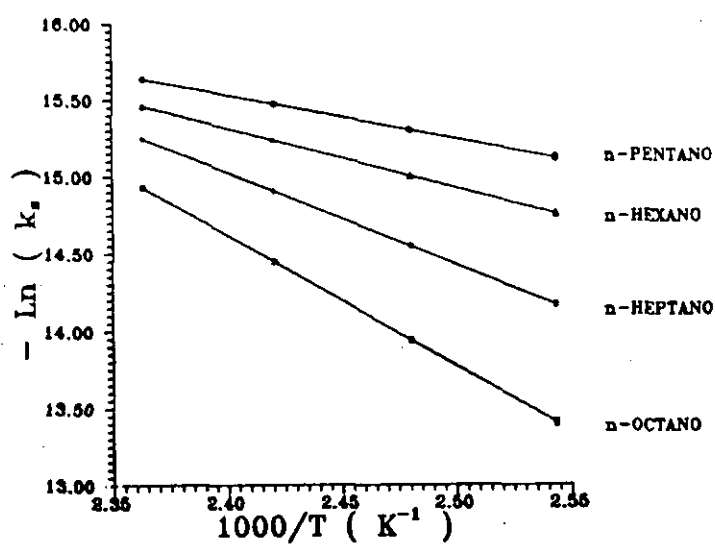
En estas muestras, debido a su baja superficie específica (sobre todo a 1000°C) los vapores que mejor pueden informar sobre la heterogeneidad superficial son el n-heptano y n-octano ya que al ser las cadenas más largas producen un mayor número de interacciones con la superficie y por lo tanto el volumen de retención puede calcularse con mayor fiabilidad. Puede observarse, como en el caso del n-octano el valor de la constante de Henry disminuye progresivamente con el aumento del tratamiento térmico realizado sobre las muestras. Puesto que el valor de k_s es directamente proporcional al volumen de retención e inversamente al área de muestra, la disminución de la constante de Henry está asociada a una disminución del volumen de retención y, en consecuencia, a una menor interacción adsorbente-adsorbato.

De forma general, para las muestras tratadas a 700 y 800°C, el valor de k_s aumenta al aumentar el contenido en zircona. Sin embargo, esto no sucede para las muestras tratadas a 900°C. El mayor valor corresponde a la relación 25/75 y el menor para la relación 50/50. Para la muestra tratada a 1000°C, el valor de k_s se hace menor a medida que aumenta el contenido de zirconio. Estas variaciones están relacionadas con las fases cristalinas que presentan las diferentes muestras.

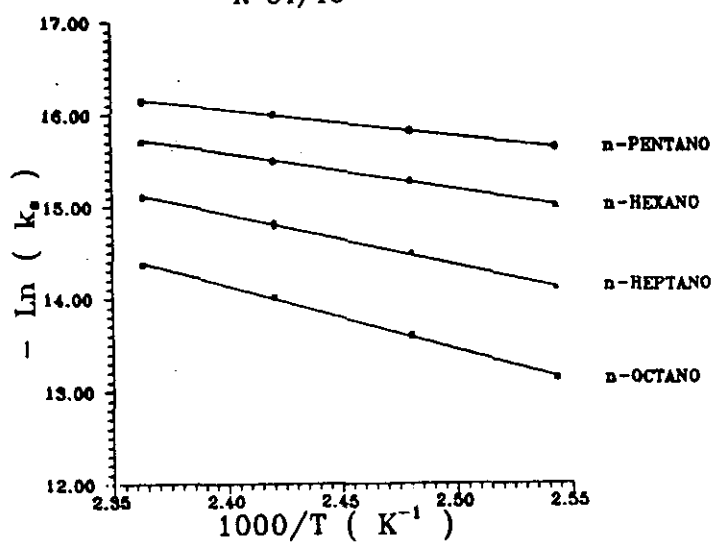
Así, mientras que la relación 84/16 es en todo momento amorfa, la relación 50/50 presenta una cierta cristalización en forma de zircona tetragonal a 900°C que se hace más nítida a 1000°C. La aparición de fase tetragonal induce a un menor valor de k_s . En la muestra de relación 25/75 la cristalización se hace tan acusada a 1000°C que produce una alta disminución del valor de k_s , al igual que sucedía con la muestra formada por zircona únicamente.

La variación de $-\ln(k_s)$ frente a $1/T$ se muestra en la figura 292 para las diferentes relaciones tratadas a 700°C, observándose como la variación es lineal. Similares representaciones se obtienen para los restantes tratamientos térmicos. Los coeficientes de correlación en todos los casos son del orden de 0,999.

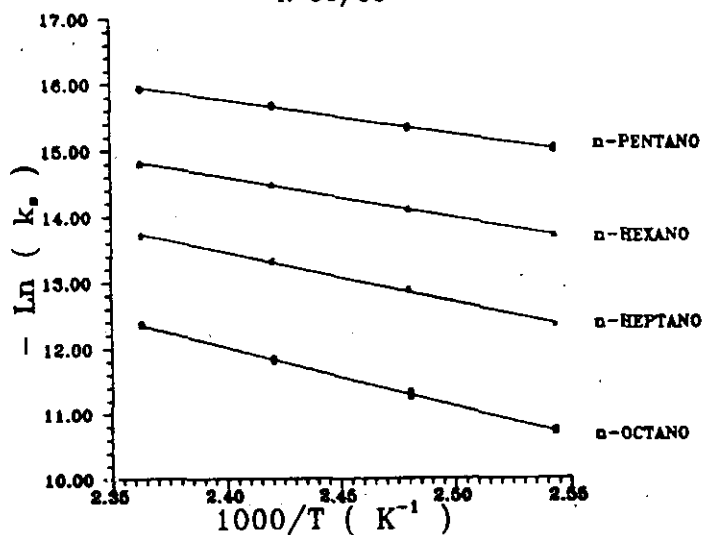
En las Tablas LV, LVI y LVII se dan los valores de las diferentes variables termodinámicas para las distintas relaciones molares en función de la temperatura de tratamiento, así como los valores de la entalpía de licuefacción y la entropía teórica.



R 84/16



R 50/50



R 25/75

Figura 292.- Variación de $-\ln(k_s)$ en función de la inversa de la temperatura absoluta para las tres relaciones sílice/zircona estudiadas tratadas térmicamente a 700°C.

TABLA LV

Funciones Termodinámicas estándar para la adsorción a recubrimiento cero de los n-alcenos sobre la muestra de relación sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente en el intervalo de temperaturas de análisis de 120-150°C.

T°(°C)	ALCANO	-q ^d (kJmol ⁻¹)	-ΔG° _A (kJmol ⁻¹)	-ΔS° _A (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	-ΔH° _L (kJmol ⁻¹)
700	C ₅	23,89	14,02	24,16	23,72
	C ₆	32,55	14,92	43,18	27,30
	C ₇	49,85	16,26	82,28	30,88
	C ₈	70,14	18,06	127,59	34,46
800	C ₅	14,64	13,79	2,09	3S _{i-3} S _i
	C ₆	21,17	14,98	15,16	
	C ₇	24,15	16,05	19,85	
	C ₈	32,65	17,31	39,59	
900	C ₅	2,06	17,94	-38,85	52,45
	C ₆	9,13	18,78	-23,63	53,19
	C ₇	13,87	19,50	-13,80	53,82
	C ₈	22,06	20,44	3,97	54,36
1000	C ₅	21,32	14,29	17,22	
	C ₆	26,19	16,45	23,88	
	C ₇	29,51	17,10	30,41	
	C ₈	32,91	17,75	37,13	

TABLA LVI

Funciones Termodinámicas estándar para la adsorción a recubrimiento cero de los n-alcanos sobre la muestra de relación sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente en el intervalo de temperaturas de análisis de 120-150°C.

T° (°C)	ALCANO	-q _a (kJmol ⁻¹)	-ΔG° _A (kJmol ⁻¹)	-ΔS° _A (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	-ΔH° _L (kJmol ⁻¹)
700	C ₅	32,76	12,21	50,33	23,72
	C ₆	39,13	13,84	61,96	27,30
	C ₇	46,79	16,75	73,59	30,88
	C ₈	54,16	19,39	85,22	34,46
800	C ₅	33,80	11,23	55,31	,S ₁ -,S ₁
	C ₆	40,12	13,63	64,90	
	C ₇	47,30	16,04	76,59	
	C ₈	52,77	18,05	85,07	
900	C ₅	38,75	9,96	70,54	52,45
	C ₆	46,38	11,89	84,51	53,19
	C ₇	52,79	13,87	95,37	53,82
	C ₈	61,04	15,77	110,90	54,36
1000	C ₅	23,75	13,15	25,96	
	C ₆	29,24	13,94	37,47	
	C ₇	38,73	14,56	59,22	
	C ₈	47,23	15,22	78,41	

TABLA LVII

Funciones Termodinámicas estándar para la adsorción a recubrimiento cero de los n-alcenos sobre la muestra de relación sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente en el intervalo de temperaturas de análisis de 120-150°C.

T°(°C)	ALCANO	-q ^d (kJmol ⁻¹)	-ΔG° _A (kJmol ⁻¹)	-ΔS° _A (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	-ΔH° _L (kJmol ⁻¹)
700	C ₅	42,65	13,69	70,96	23,72
	C ₆	51,14	17,80	81,68	27,30
	C ₇	62,72	21,99	99,79	30,88
	C ₈	74,75	27,78	115,08	34,46
800	C ₅	25,75	13,54	29,93	,S _r ,S _i
	C ₆	37,39	17,23	47,40	
	C ₇	51,03	19,13	78,17	
	C ₈	58,18	25,57	79,89	
900	C ₅	34,24	10,18	58,95	52,45
	C ₆	42,93	13,32	72,55	53,19
	C ₇	47,86	16,27	77,40	53,82
	C ₈	59,14	19,29	97,63	54,36
1000	C ₅	11,44	9,73	4,19	
	C ₆	17,11	10,87	15,27	
	C ₇	26,51	11,89	35,81	
	C ₈	37,53	13,60	58,63	

En la relación 84/16, únicamente para la muestra tratada a 700°C, los valores de q_d son superiores al valor de la entalpía de licuefacción. Los vapores que presentan una diferencia mayor son el n-heptano y n-octano. Por tanto puede decirse que la adsorción del n-pentano y n-hexano sobre la superficie de la muestra de relación 84/16 tratada a 700°C es móvil mientras que para el n-heptano y n-octano es localizada. Esto implica que la muestra es superficialmente bastante homogénea y esta homogeneidad aumenta considerablemente al aumentar la temperatura de tratamiento. Las muestras tratadas entre 800 y 1000°C presentan un valor del calor diferencial de adsorción inferior al de la entalpía de licuefacción. Este hecho es atribuido a que la muestra ahora se ha convertido en vidrio.

La muestra de relación 50/50 presenta prácticamente siempre un valor de q_d superior al del valor de ΔH . Sólo para la muestra tratada a 1000°C, el n-pentano toma el mismo valor. Sin embargo, en esta muestra se observa una tendencia muy clara: el aumento del mismo para todos los vapores entre las temperaturas de tratamiento de 700 y 900°C seguido de una disminución para la muestra tratada a 1000°C. Este cambio está relacionado con el cambio estructural que presenta la zircona en esta muestra. El aumento del valor de q_d atribuido a la formación de fases ricas en zircona amorfa, aumento que se produce por la segregación de la red de sílice. Cuando la cantidad de zircona amorfa es elevada se produce la cristalización de la misma, (muestra tratada a 1000°C), en la fase tetragonal, disminuyendo el valor de q_d . Como se vio en el caso de la muestra formada únicamente por ZrO_2 el valor de q_d disminuía al pasar de 300°C a 500°C.

En la relación 25/75 sucede lo mismo. Así la muestra tratada a 700°C que está formada principalmente por zircona amorfa, presenta un mayor valor de q_d , sin embargo para las muestras tratadas a 800 y 900°C comienza a cristalizar la fase tetragonal y por lo tanto disminuye dicho valor, pero manteniéndose constante entre ellas; y cuando la cristalización es bastante importante, (muestra tratada a 1000°C) el calor diferencial de adsorción disminuye drásticamente para todos los vapores siendo, excepto para el n-octano, menor que la entalpía de licuefacción.

La variación del calor diferencial de adsorción depende fundamentalmente del contenido en zircona y de la cristalización de la misma. Comparando los valores de q_d para las diferentes relaciones y a la temperatura de tratamiento de 700°C se observa como dichos valores aumentan a medida que aumenta el contenido en zircona, siendo el valor más alto para la muestra de relación 25/75. En este caso, todas las muestras presentan un difractograma de Rayos X correspondiente a un compuesto totalmente amorfo.

A la temperatura de 800°C, las muestras de relación 84/16 y 50/50 son amorfas mientras que la relación 25/75 presenta una cierta cristalinidad tetragonal. Debido a la formación de esta nueva fase, el valor de q_d para la relación 25/75 es menor que para la relación 50/50. A 900°C comienza la cristalización de la muestra de relación 50/50 apareciendo fase tetragonal y, como puede comprobarse, los valores de q_d son próximos a los valores de la relación 25/75 tratada a 800°C, donde comenzaba a surgir esta fase.

A la temperatura de 1000°C la relación 25/75 es bastante cristalina, disminuyendo el valor de q_d con respecto a la relación 50/50, donde la cristalinidad es menor y, en consecuencia, existe una mayor cantidad de zircona amorfa.

La entropía presenta una tendencia prácticamente similar. En la relación 84/16 el valor de la entropía disminuye con el tratamiento térmico implicando que las moléculas de vapor no pierden ningún grado de libertad en su interacción con la superficie. Excepto en el caso del n-heptano y n-octano para la muestra tratada a 700°C, el valor de ΔS es superior al calculado teóricamente. Por tanto, estas dos moléculas interaccionan fuertemente con la superficie produciéndose una adsorción de tipo localizada.

En la relación 50/50 sucede todo lo contrario, los valores de la entropía para todos los tratamientos son superiores a los teóricos, excepto en la muestra tratada a 1000°C para el n-pentano y n-hexano. En este caso la superficie se ha homogeneizado lo suficiente como para producir una menor interacción con estas moléculas. Para todos los demás vapores, la muestra que presenta un mayor valor de ΔS es la tratada térmicamente a 900°C. Este aumento está relacionado con una mayor segregación del zirconio de la red de sílice generando zonas superficiales ricas en zircona amorfa. Dado que esta caracterización por adsorción de vapores se realiza tan solo en la superficie, puede decirse que debe de existir zircona amorfa en la superficie.

La muestra de la relación 25/75 presenta un comportamiento bastante similar, en función de la cristalinidad. Así la muestra tratada a 700°C, la cual está formada prácticamente en su totalidad por zircona amorfa, presenta unos altos valores de la entropía. Por tanto, esta muestra es bastante heterogénea superficialmente. Para las muestras tratadas a 800 y 900°C aparece la forma tetragonal, produciéndose un reordenamiento estructural que hace disminuir el valor de la entropía. Para la muestra tratada a 1000°C, donde la fase mayoritaria es monoclinica, la superficie se ha homogeneizado bastante, de forma que prácticamente todos los valores de ΔS están por debajo, o son próximos a los calculados teóricamente y por tanto las moléculas de vapor poseen una gran movilidad en la superficie de la muestra no perdiendo ningún grado de libertad.

En función del contenido en zirconio, se observa que para la muestra tratada a 700°C la entropía aumenta al aumentar dicho contenido, lo que es debido a la presencia de zircona amorfa. Para las muestras tratadas a 800°C, la relación 84/16 sigue disminuyendo el valor de ΔS mientras que para las relaciones 50/50 y 25/75 este valor es aproximadamente el mismo, lo cual indica que existe una misma proporción de zircona amorfa en ambas relaciones. Dado que la relación 50/50 tienen un 25% menos de contenido en zircona que la 25/75, este resultado es atribuido al comienzo de aparición de zircona tetragonal en ésta última relación.

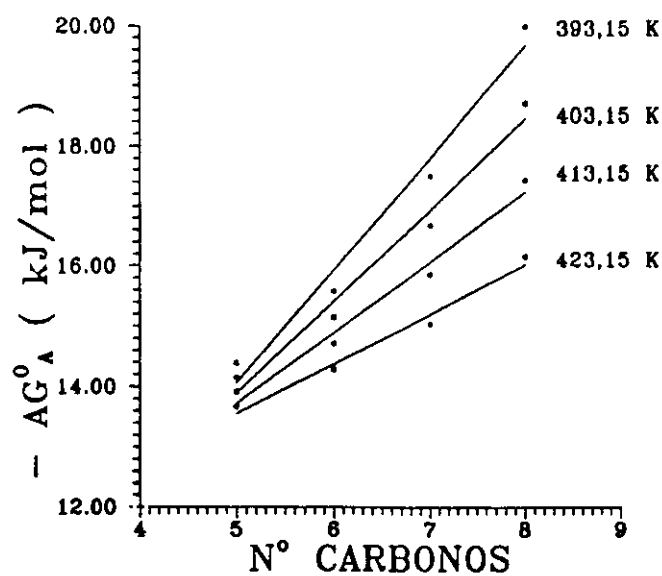
Las muestras tratadas a 900°C presentan, para la relación 84/16, un progresivo decrecimiento del valor de la entropía, mientras que para las relaciones 50/50 y 25/75 este valor se invierte. Ahora la que presenta un mayor valor es la relación 50/50 lo que es originado por la segregación de zircona amorfa, mientras que en la relación 25/75 cristaliza en una mayor medida.

Para las muestras tratadas a 1000°C, la relación 25/75 sigue mostrando un valor de la entropía inferior a la de la relación 50/50, lo que es atribuido a la consolidación de toda la zircona como tetragonal, fase que también aparece en la relación 50/50 pero en menor medida, por lo tanto está de acuerdo con la existencia aún de una cierta cantidad de zircona amorfa. La relación 84/16, para esta temperatura de 1000°C, sigue presentando unos valores de la entropía bastante bajos, de igual forma que lo exhibía el gel de sílice, componente mayoritario en esta muestra.

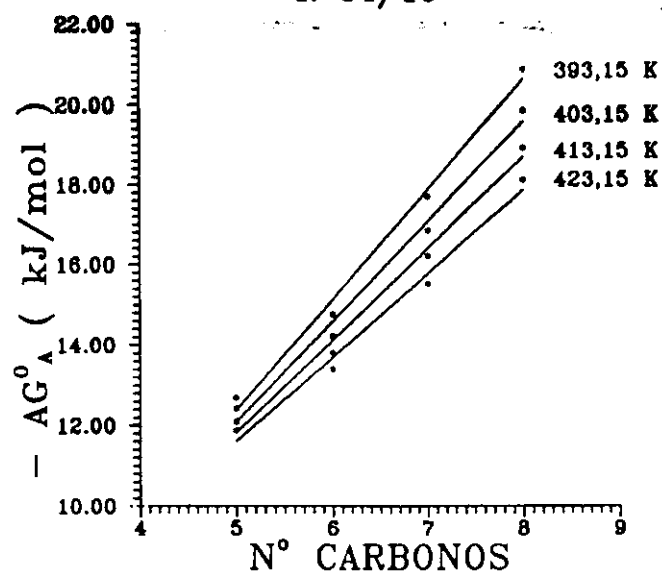
Por tanto, el pequeño contenido en zircona de la relación 84/16 produce un gran cambio en el producto final eliminando los centros activos de la superficie de la sílice mientras que para las relaciones 50/50 y 25/75 el valor de la entropía depende estrechamente de la cristalinidad presentada por la zircona más que del contenido en sílice de las mismas.

Independientemente del contenido en zircona, el valor de la energía libre superficial presenta un incremento progresivo y aproximadamente constante para cada uno de los vapores utilizados. Ahora bien, el contenido en zircona influye en gran medida en la anchura de dicho intervalo. Así puede observarse como, para las muestras tratadas a 700°C en la relación 84/16 este incremento es del orden de 1 kJmol⁻¹; para la relación 50/50 es del orden de 2 kJmol⁻¹ y para la relación 25/75 de aproximadamente 5 kJmol⁻¹. Este incremento disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento consecuencia de la homogeneización superficial.

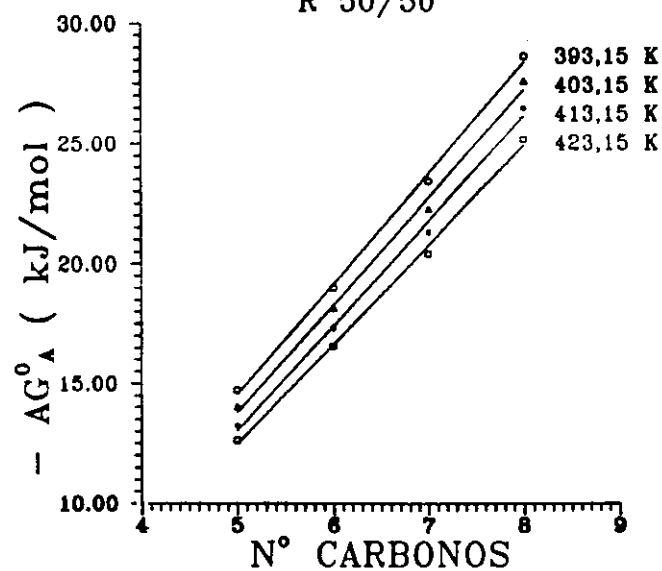
En la figura 293 se muestra la representación gráfica del valor de la energía libre superficial para las muestras de diferentes composiciones tratadas a 700°C en función del número de átomos de carbonos de la cadena de n-alcenos. Similares representaciones se obtienen para todas las muestras tratadas a 800°C, 900°C y 1000°C.



R 84/16



R 50/50



R 25/75

Figura 293.- Variación de $-\Delta G$ en función del número de carbonos de la cadena de n-alcano para las tres relaciones sílice/zircona estudiadas a la temperatura de 700°C.

A partir de la pendiente de esta representación se obtiene el valor de la componenete dispersiva de la energía superficial. En las Tablas LVIII, LIX y LX se dan los valores de γ_s^D para las muestras estudiadas en función del tratamiento térmico realizado, calculados a partir de la representación anterior.

TABLA LVIII

Valores de la componente dispersiva de London, γ_s^D (mJm⁻²), para la muestra de relación sílice/zircona 84/16 tratada térmicamente.

	TEMPERATURA DE ANÁLISIS (K)			
T°(°C)	393,15	403,15	413,15	423,15
700	26,02	12,40	9,88	4,68
800	9,49	8,00	6,57	5,33
900	5,80	4,35	3,12	2,09
1000	3,12	2,48	2,29	1,62

TABLA LIX

Valores de la componente dispersiva de London, γ_s^D (mJm⁻²), para la muestra de relación sílice/zircona 50/50 tratada térmicamente.

	TEMPERATURA DE ANÁLISIS (K)			
T°(°C)	393,15	403,15	413,15	423,15
700	46,53	42,65	39,47	36,07
800	34,87	32,59	28,65	27,49
900	24,57	21,63	18,88	10,32
1000	4,92	3,19	2,01	0,92

TABLA LX

Valores de la componente dispersiva de London, γ_s^D (mJm⁻²), para la muestra de relación sílice/zircona 25/75 tratada térmicamente.

T°(°C)	TEMPERATURA DE ANÁLISIS (K)			
	393,15	403,15	413,15	423,15
700	114,61	108,37	103,05	92,71
800	85,47	76,22	69,82	63,82
900	54,01	51,53	45,80	42,83
1000	12,91	9,83	7,63	5,27

La relación 84/16 presenta un bajo valor de la componente dispersiva de London a pesar de su alto contenido en sílice. La muestra formada únicamente por sílice era del orden de 70 mJm⁻² a estas mismas temperaturas de tratamiento. El valor de γ_s^D disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento de las muestras, indicando que la superficie se va homogeneizando paulatinamente y es mayor al pasar de 700 a 800°C. Como era de esperar, la componente de London disminuye con el aumento de la temperatura de realización de la medida. Por tanto, la introducción de una pequeña cantidad de zircona en un gran medio de sílice provoca un reordenamiento estructural que puede definirse como una eliminación de centros activos capaces de polarizar a las moléculas de n-alcános. Esta zircona elimina en primer lugar los microporos que son zonas donde existe una gran interacción y en segundo lugar produce un reordenamiento estructural que anula las posibles diferencias electrostáticas entre los átomos de sílice vecinos.

La muestra de relación 84/16 que presenta un menor valor de γ_s^D es la tratada a 1000°C indicando por su bajo valor que la única capacidad para polarizar la molécula es debido principalmente a defectos cristalinos. Estos bajos valores indican que las muestras son en superficie energéticamente similares a vidrios.

La muestra de relación 50/50 presenta un valor superior que la relación 84/16 lo que es debido al mayor contenido en zircona. Al igual que en la relación anterior, el valor de γ_s^D disminuye con el aumento de la temperatura de tratamiento y con el aumento en la temperatura de análisis utilizada en la adsorción. La disminución que se produce entre 700 y 900°C, del

orden de 8-10 mJm⁻² indicando que la superficie se va homogeneizando paulatinamente. Sin embargo, a 1000°C esta disminución es muy acusada, siendo del orden de los 20 mJm⁻², lo que es consecuencia de la cristalización de la zircona. Aún teniendo en cuenta dicha disminución, este valor se asemeja más al de la relación 84/16 que al de la zircona tetragonal. Por tanto, la obtención de un vidrio de sílice-zircona en porcentajes iguales por el método sol-gel induce a la formación de una red muy equilibrada tanto estructuralmente como electrostáticamente en donde se compensan cargas.

Como puede apreciarse, el valor de γ_s^D para la muestra tratada a 1000°C y medida a 150°C está próximo a 0, por lo que puede afirmarse que los vapores orgánicos interaccionan muy débilmente con la superficie.

La relación 25/75 presenta para la muestra tratada a 700°C valores muy altos próximos a los de la muestra formada únicamente por zircona. Sin embargo, la componente dispersiva de London disminuye drásticamente al aumentar la temperatura de tratamiento y, aunque puede en principio atribuirse a la cristalinidad de la muestra, esta disminución es debida principalmente al contenido de sílice. La baja proporción de este compuesto en esta muestra hace el efecto contrario que el producido por la baja proporción de zircona en la relación 84/16. En ambos casos los compuestos minoritarios tienen una influencia decisiva en la homogeneización estructural final.

Puede apreciarse claramente como en la muestra de relación 25/75 tratada a 1000°C el valor de γ_s^D ha disminuido en gran medida aproximándose a los valores de las otras dos relaciones.

Como se ha comentado anteriormente aunque la cristalinidad afecte al valor de γ_s^D , la mayor contribución al decrecimiento es debido a la formación de una red tridimensional muy homogénea y libre de defectos electrostáticos que, en definitiva, es originado por la formación de superficies y estructuras vítreas.

VI.3.2.- ADSORCIÓN DE VAPORES POLARES.

En la figura 294 se muestra el pico cromatográfico obtenido para la adsorción de acetato de etilo sobre las muestras de relaciones molares sílice-zircona 84/16, 50/50 y 25/75 tratadas a 700°C. Como puede observarse, las interacciones adsorbente adsorbato son bastante fuertes puesto que el tiempo del máximo del pico es alto. Como sucedía con las muestras de sílice y zircona, estos picos también presentan una larga cola, indicando que las interacciones son de tipo específico.

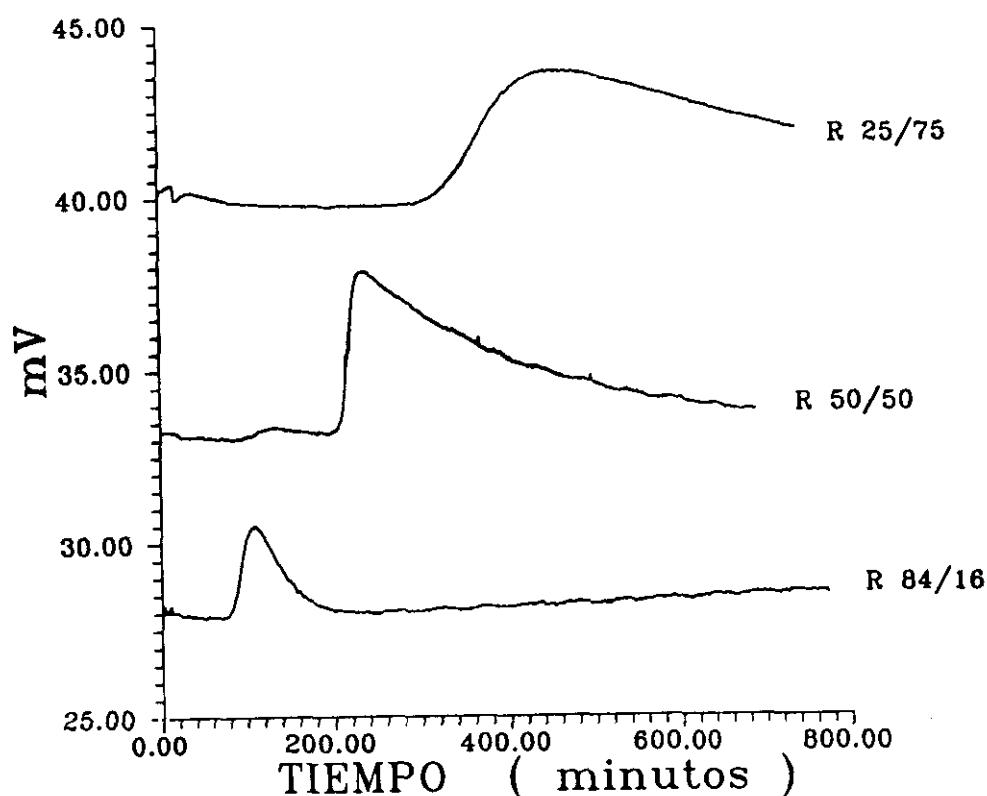
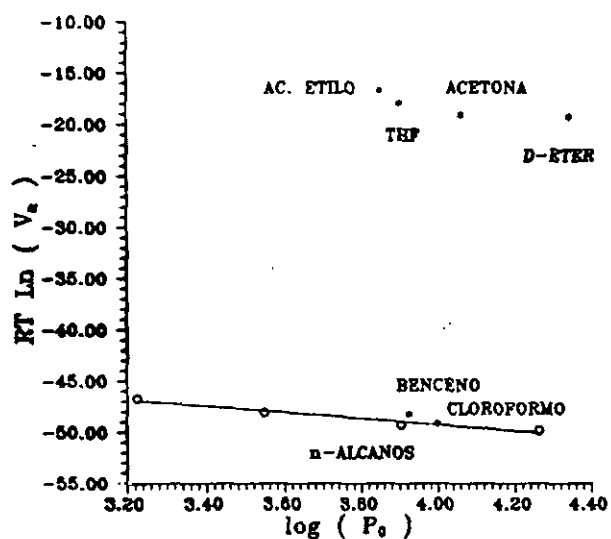


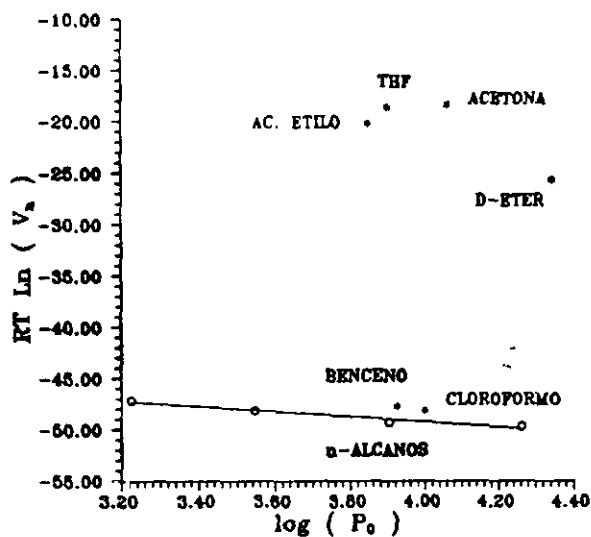
Figura 294.- Pico de elución de acetato de etilo sobre las muestras de diferente relación molar sílice/zircona tratadas térmicamente a 700°C.

Para los demás tratamientos térmicos y demás vapores se obtuvieron picos similares, variando únicamente el volumen de retención.

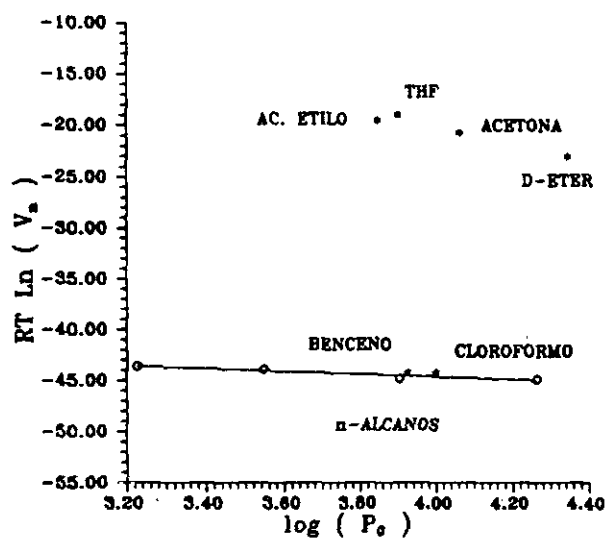
En las figuras 295, 296 y 297 se muestran las representaciones gráficas de $RTL_n(V_n)$ en función de $\log(P_0)$ a la temperatura de 150°C para las relaciones molares 84/16, 50/50 y 25/75. Todas las gráficas presentan la linealidad correspondiente a la familia de compuestos no polares, n-alcanos, y separados a una mayor o menor distancia de esta recta todos los vapores polares. Al igual que sucede con las muestras de gel de sílice y precipitado de hidróxido de zirconio, los dos vapores que se encuentran más cercanos a la línea base son el benceno y cloroformo (vapores ácidos) pero puede observarse una cierta tendencia a aumentar la distancia entre el benceno y la recta a medida que aumenta el contenido en zirconio. El cloroformo sigue mostrando su tendencia habitual, es decir, se sitúa prácticamente encima de la recta de los alcanos.



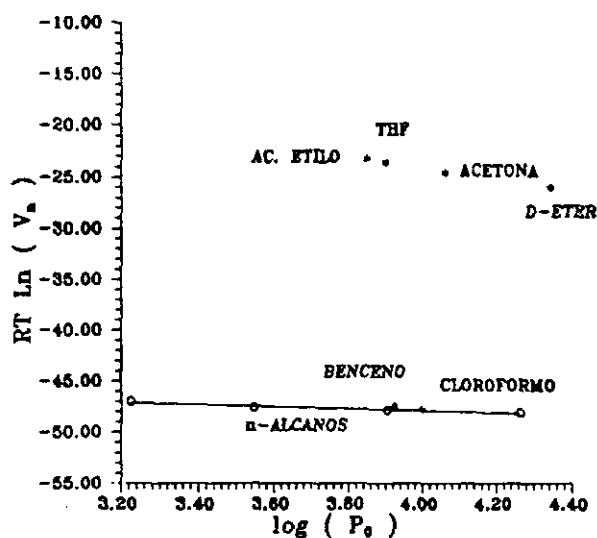
R 84/16 700 C



R 84/16 800 C



R 84/16 900 C



R 84/16 1000 C

Figura 295.- Variación de $RT \ln(V_n)$ en función de $\log(P_0)$ para la muestra de relación sílice/zircona 84/16 tratada térmicamente para todos los compuestos orgánicos.

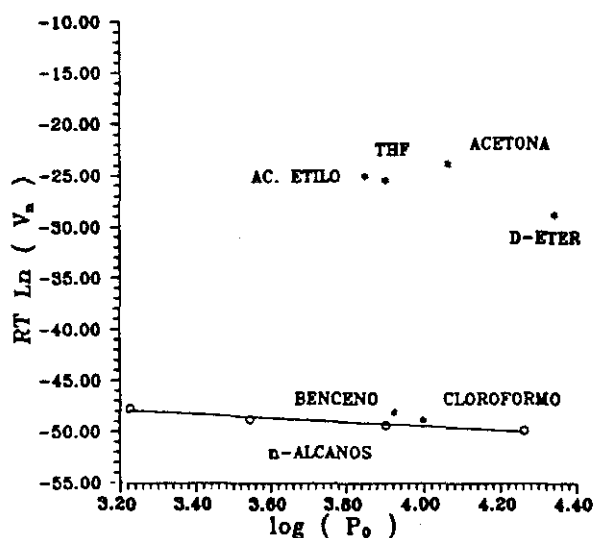
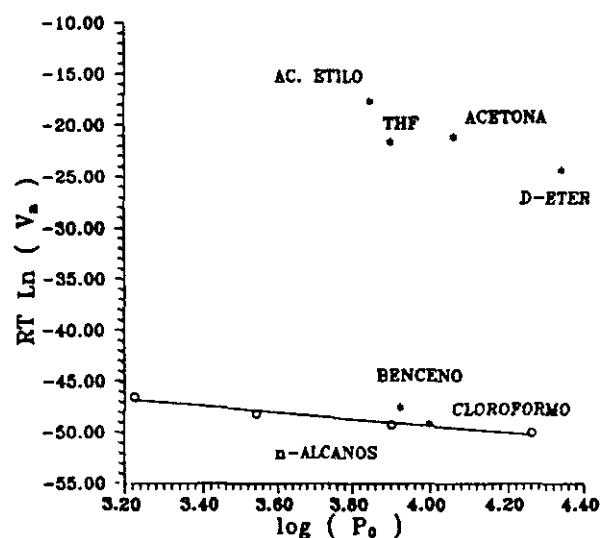
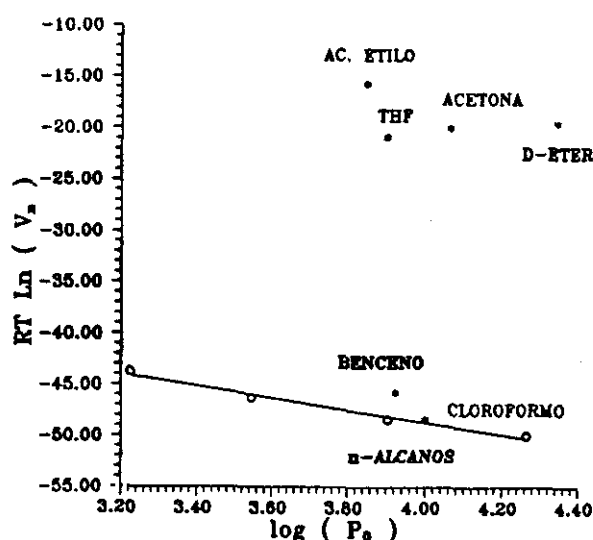
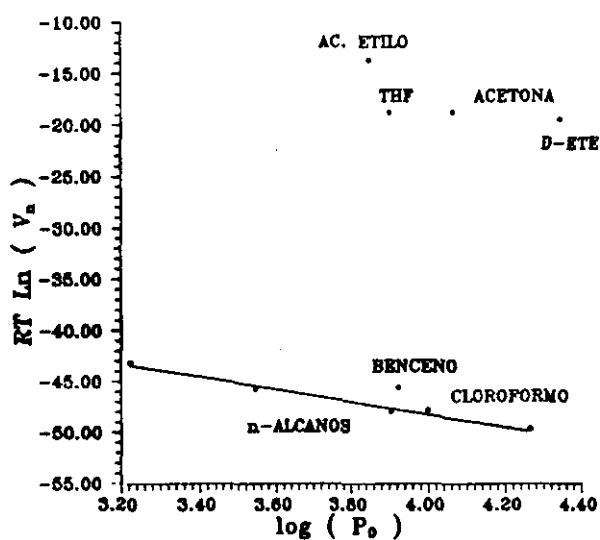
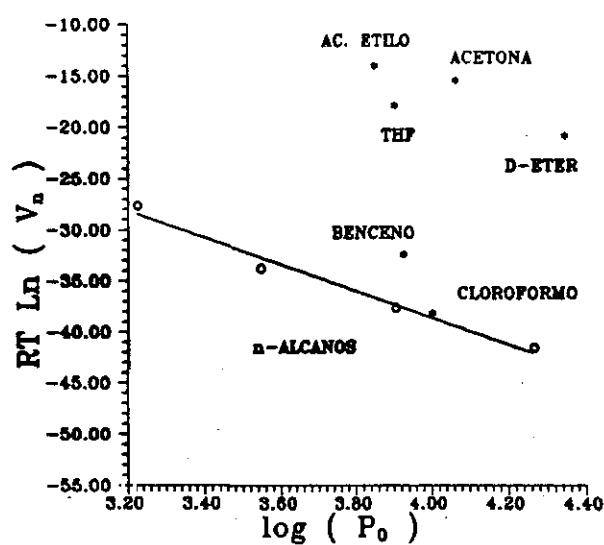
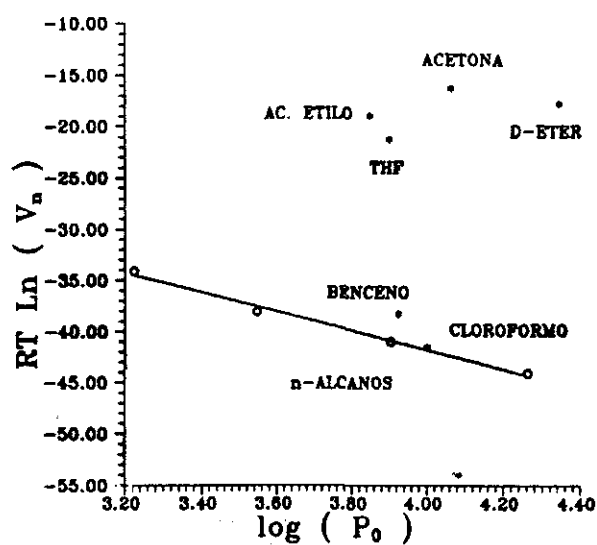


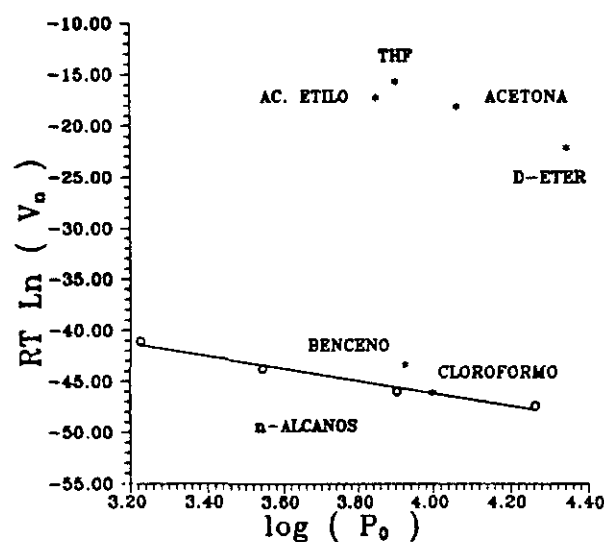
Figura 296.- Variación de $RTL_n(V_n)$ en función de $\log(P_0)$ para la muestra de relación sílice/zircona 50/50 tratada térmicamente para todos los compuestos orgánicos.



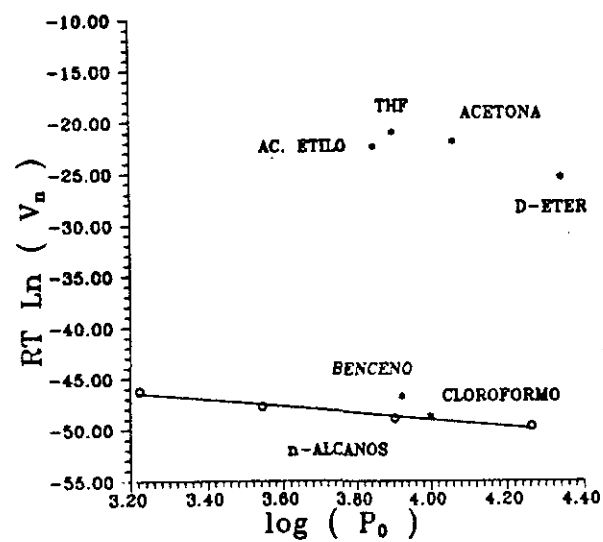
R 25/75 700 C



R 25/75 800 C



R 25/75 900 C



R 25/75 1000 C

Figura 297.- Variación de $RTL_n(V_n)$ en función de $\log(P_0)$ para la muestra de relación sílice/zircona 25/75 tratada térmicamente para todos los compuestos orgánicos.

En las Tablas LXI, LXII y LXIII se dan los valores correspondientes a la interacción específica, I_p , para las tres relaciones molares en función de la temperatura de tratamiento térmico.

TABLA LXI

Valores de la componente específica, I_p (kJmol^{-1}), para la muestra de relación sílice/zircona 84/16 tratada térmicamente a la temperatura de análisis de 150°C.

	ÁCIDOS		ANFÓTEROS		BÁSICOS	
T° (°C)	Cloroformo	Benceno	Acetona	Ac. Etilo	D-Éter	THF
700	0,55	1,17	30,77	32,37	31,58	31,24
800	1,44	1,64	31,41	28,87	25,04	30,54
900	0,32	0,19	23,81	24,69	21,85	25,35
1000	0,088	0,42	23,34	24,52	22,13	24,22

TABLA LXII

Valores de la componente específica, I_p (kJmol^{-1}), para la muestra de relación sílice/zircona 50/50 tratada térmicamente a la temperatura de análisis de 150°C.

	ÁCIDOS		ANFÓTEROS		BÁSICOS	
T° (°C)	Cloroformo	Benceno	Acetona	Ac. Etilo	D-Éter	THF
700	0,43	2,23	29,90	33,56	30,95	28,85
800	0,31	2,48	29,05	32,07	31,21	27,22
900	0,23	1,67	28,46	31,38	25,93	27,55
1000	0,44	1,25	25,72	24,22	21,20	23,82

TABLA LXIII

Valores de la componente específica, I_p , (kJmol^{-1}), para la muestra de relación sílice/zircona 25/75 tratada térmicamente a la temperatura de análisis de 150°C .

T° ($^\circ\text{C}$)	ÁCIDOS		ANFÓTEROS		BÁSICOS	
	Cloroformo	Benceno	Acetona	Ac. Etilo	D-Éter	THF
700	0,56	5,50	23,90	23,04	21,60	19,70
800	0,27	2,81	26,12	21,38	27,28	19,59
900	0,68	2,89	29,08	28,43	27,08	30,35
1000	0,61	2,30	27,69	26,35	25,29	27,97

De forma general, la relación 84/16 presenta un comportamiento decreciente para los vapores de carácter ácido, si bien se observa como la muestra tratada a 800°C incrementa el valor de I_p . En la muestra tratada a 1000°C dichos valores son próximos a 0 lo que indica que la superficie no tiende a intercambiar interacciones ácidas con dichos vapores.

La relación 50/50 presenta también esta tendencia, sobre todo para el benceno, en la cual I_p se reduce aproximadamente a la mitad. Por su parte, el cloroformo tiende, hasta la temperatura de 900°C , a decrecer continuamente, aumentando para 1000°C . Este aumento es atribuido a la presencia en la muestra de zircona cristalizada producto de la segregación. Dado que esta caracterización es en superficie, puede concluirse que dicha zircona cristalizada se encuentra en gran medida en la superficie. Producto de ello es el mayor carácter básico y en consecuencia una mayor interacción con la superficie.

En la relación 25/75, el benceno muestra un decrecimiento muy acusado entre 700 y 800°C , temperaturas a las cuales la zircona comienza a cristalizar, manteniéndose constante entre 800 y 900°C para luego disminuir a la temperatura de 1000°C . Por su parte, el cloroformo parece tener una tendencia prácticamente constante. Es importante resaltar que pese al alto contenido en zirconio, la variación que sufre es totalmente opuesta a la muestra formada únicamente por zircona, en la cual el valor de I_p tanto en el benceno como en el cloroformo aumentaban considerablemente. Por tanto, la sílice ejerce como producto estabilizante de la red vítrea respecto a las interacciones ácidas de los compuestos orgánicos.

Tanto los compuestos orgánicos anfóteros como los básicos presentan en todos los casos una disminución acusada con el tratamiento térmico tanto para la relación 84/16 como para la 50/50. Puede observarse como en ambos casos todos los valores de la componente específica son muy próximos entre sí.

Sin embargo, la relación 25/75 presenta un comportamiento inverso, tendiendo a aumentar el valor de I_{sp} para los vapores anfóteros y básicos a medida que aumenta el tratamiento térmico. Esto mismo sucedía en la muestra formada únicamente por zircona y por tanto, este aumento es atribuido a la cristalización que presenta esta zircona. De todas formas, el valor de la componente específica es menor que para las relaciones anteriores, indicando que esta superficie intercambia menos interacciones básicas con los vapores anfóteros y básicos.

En las figuras 298, 299 y 300 se muestra la variación de la componente específica, I_{sp} , en función de DN, para las relaciones 84/16, 50/50 y 25/75 y su hábito mostrará el carácter ácido de la superficie.

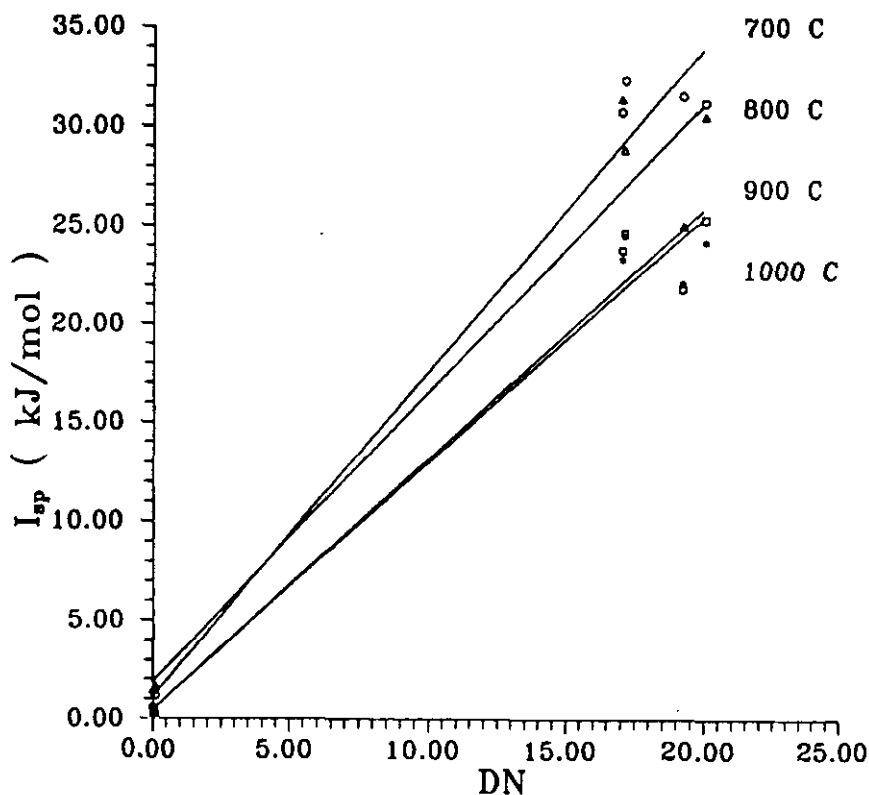


Figura 298.- Variación de I_{sp} en función del valor de DN para los compuestos polares sobre la muestra de relación sílice/zircona 84/16 tratada térmicamente.

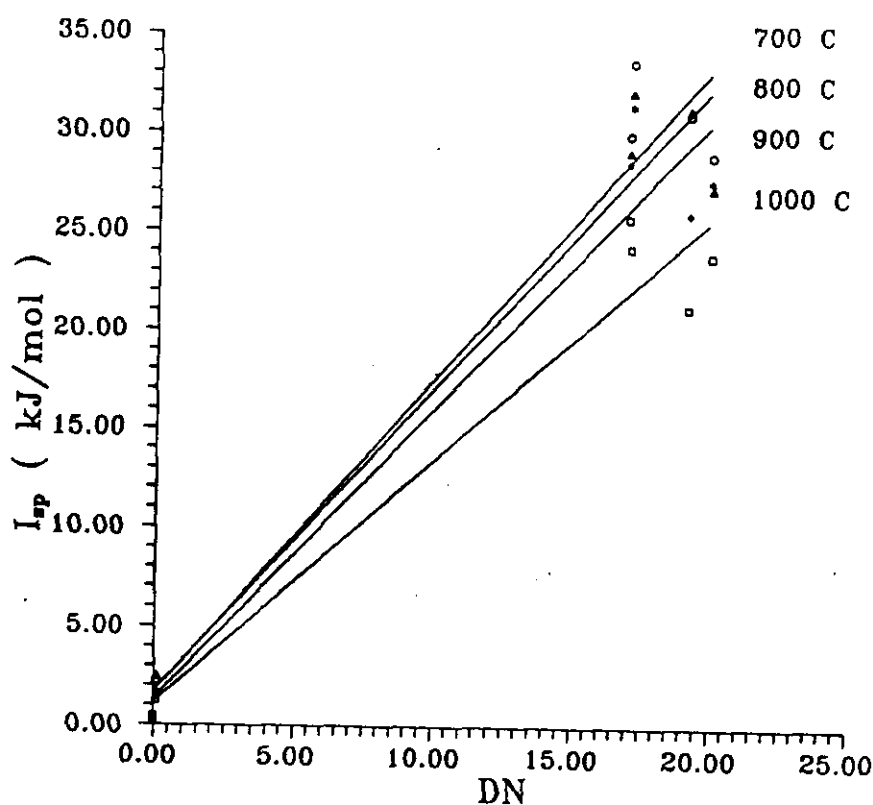


Figura 299.- Variación de I_{sp} en función del valor de DN para los compuestos polares sobre la muestra de relación sílice/zircona 50/50 tratada térmicamente.

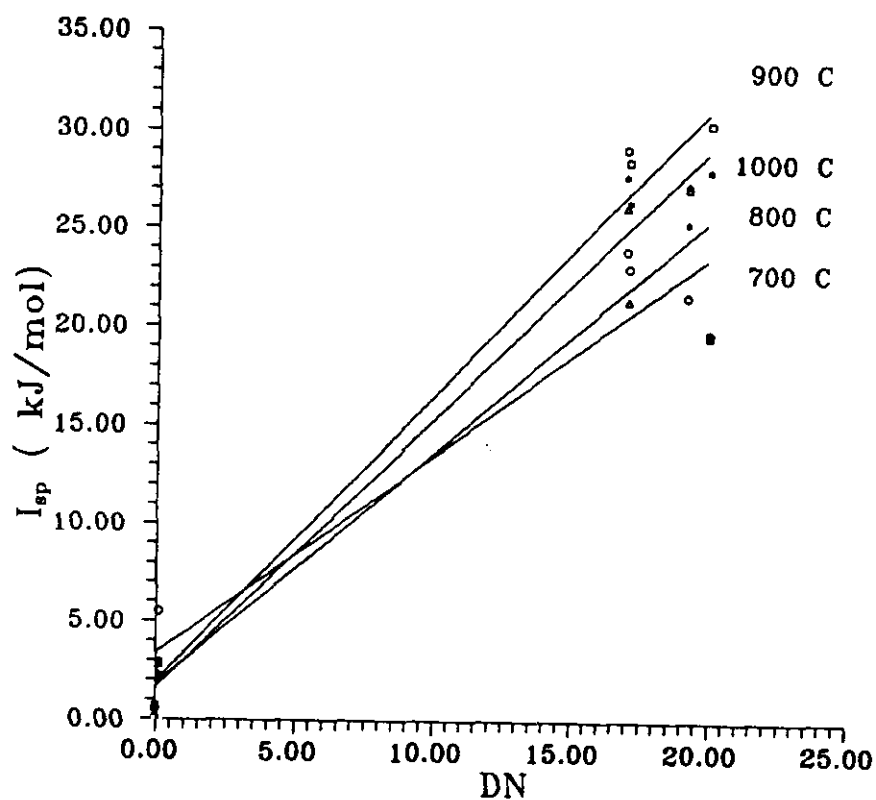


Figura 300.- Variación de I_{sp} en función del valor de DN para los compuestos polares sobre la muestra de relación sílice/zircona 25/75 tratada térmicamente.

Para la relación 84/16, a medida que aumenta el tratamiento térmico, presenta un comportamiento lineal, en el cual puede observarse como la pendiente de la recta va siendo cada vez menor existiendo una gran diferencia entre las muestras tratadas a 800 y 900°C. Por su parte, las muestras tratadas a 900 y 1000°C presentan prácticamente el mismo comportamiento ácido.

La relación 50/50 presenta un comportamiento totalmente similar es decir, disminuye el carácter ácido de la superficie con el aumento del tratamiento térmico, si bien puede observarse como ahora son las muestras tratadas a 700 y 800°C las que presentan prácticamente el mismo carácter, mientras que la tratada a 1000°C se desplaza de manera apreciable disminuyendo su acidez.

La relación 25/75 muestra una tendencia opuesta indicando un aumento de la acidez superficial a medida que aumenta el tratamiento térmico entre 700 y 900°C, temperatura a la cual es máximo. Sin embargo, la muestra tratada a 1000°C presenta una pendiente menor que la de 900°C lo que se atribuye a la cristalización de la zircona en forma tetragonal. El aumento de acidez está relacionado con la segregación que existe también en esta muestra, formándose dos fases, una rica en sílice y otra rica en zircona, que es la que cristaliza.

En las figuras 301, 302 y 303 se muestran las representaciones gráficas correspondientes al valor de I_p en función del carácter aceptor de electrones (AN) de las moléculas orgánicas polares para las tres relaciones sílice-zircona estudiadas.

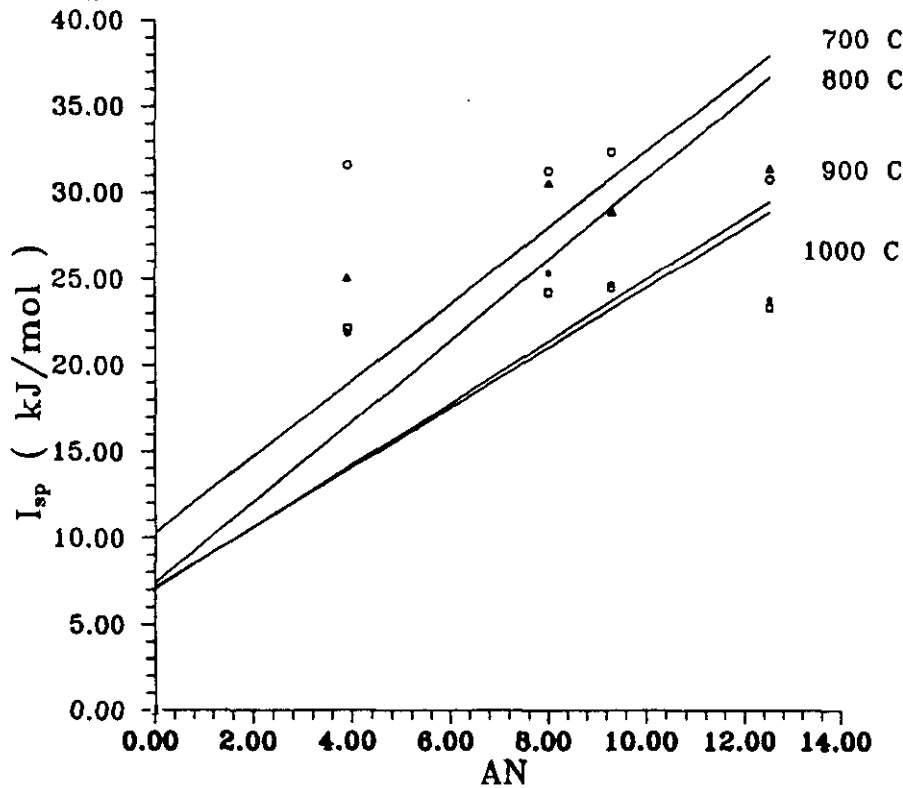


Figura 301.- Variación de I_p en función del valor de AN para los compuestos polares sobre la muestra de relación sílice/zircona 84/16 tratada térmicamente.

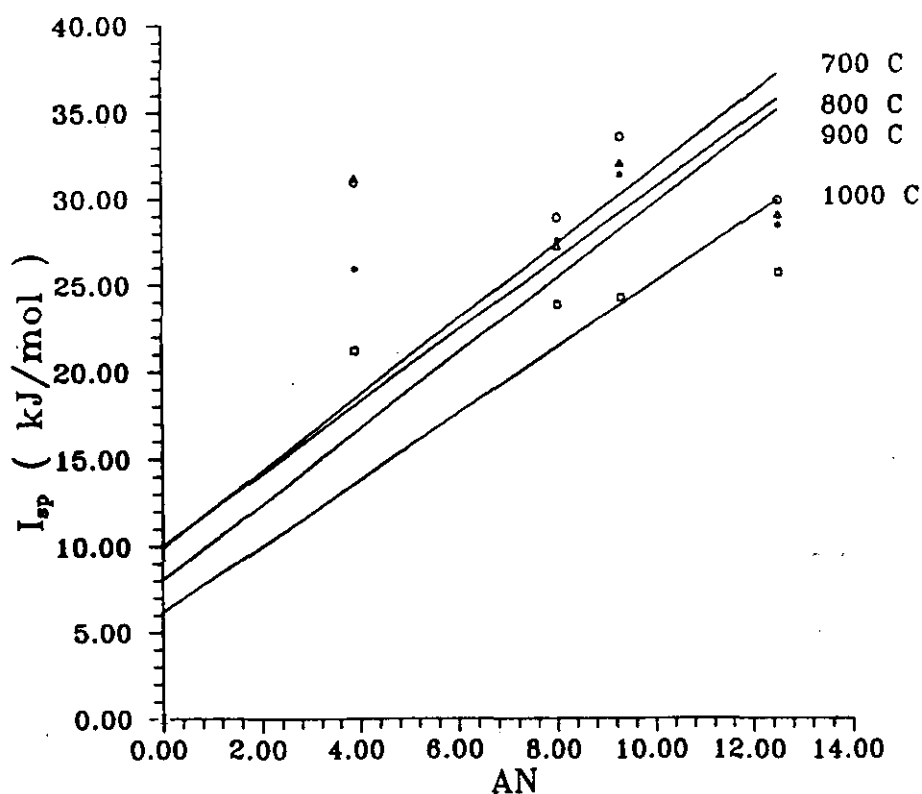


Figura 302.- Variación de I_{sp} en función del valor de AN para los compuestos polares sobre la muestra de relación sílice/zircona 50/50 tratada térmicamente.

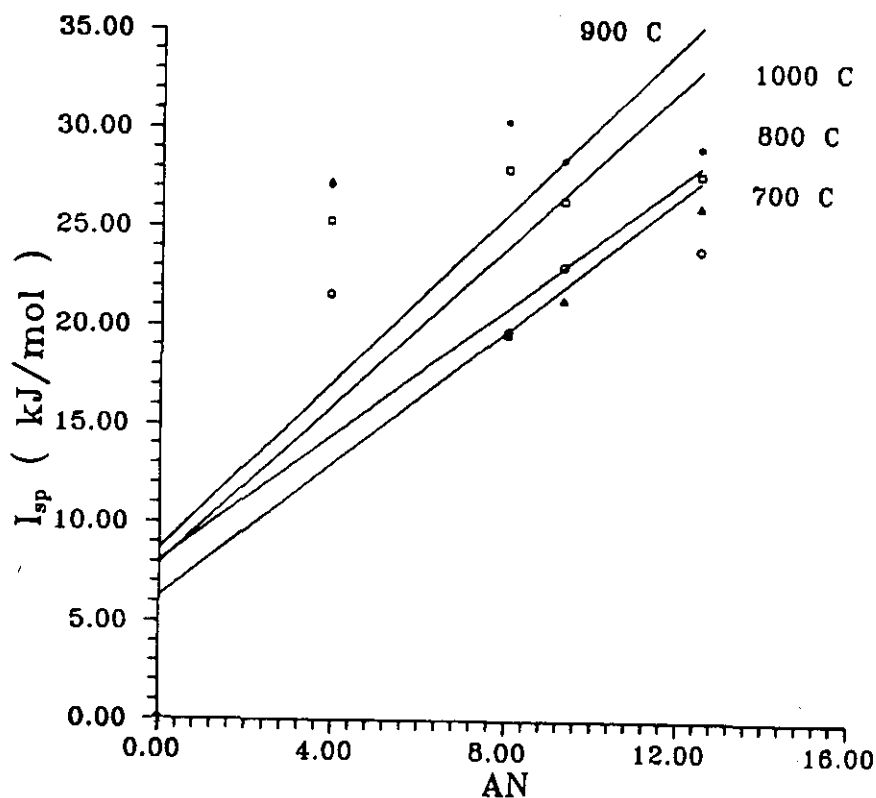


Figura 303.- Variación de I_{sp} en función del valor de AN para los compuestos polares sobre la muestra de relación sílice/zircona 25/75 tratada térmicamente.

La relación 84/16 presenta una tendencia decreciente en la pendiente de la recta a medida que aumenta el tratamiento térmico. Puede observarse como para las temperaturas 900 y 1000°C esta pendiente es la misma y prácticamente se superponen ambas rectas, lo cual implica que disminuye el carácter básico de la superficie.

La relación 50/50 sigue la misma tendencia pero ahora son las muestras tratadas a 700, 800 y 900°C las que tienen aproximadamente la misma pendiente, es decir, la superficie se comporta prácticamente de igual forma a la interacción con vapores polares, mientras que la muestra tratada a 1000°C es la que más se desvía presentando por tanto un menor carácter básico.

La relación 25/75, debido a su alto contenido en zircona, presenta un comportamiento inverso, incrementándose la pendiente, es decir, aumentando la basicidad de la superficie al aumentar el tratamiento térmico. Sin embargo, la muestra tratada a 900°C exhibe una mayor pendiente que la de 1000°C lo que es debido a la menor cristalinidad, ya que la de 1000°C prácticamente es en su totalidad tetragonal. Es de tener en cuenta que una tendencia muy similar se observa en la muestra formada únicamente por zircona.

Todo lo comentado hasta ahora es desde el punto de vista cualitativo. El poder cuantificar las características ácido base de las distintas superficies se lleva a cabo mediante el cálculo de las constantes ácidas y básicas de la superficie.

En las figuras 304, 305 y 306 se muestra la variación de I_{sp}/AN en función de DN/AN para todas las muestras estudiadas.

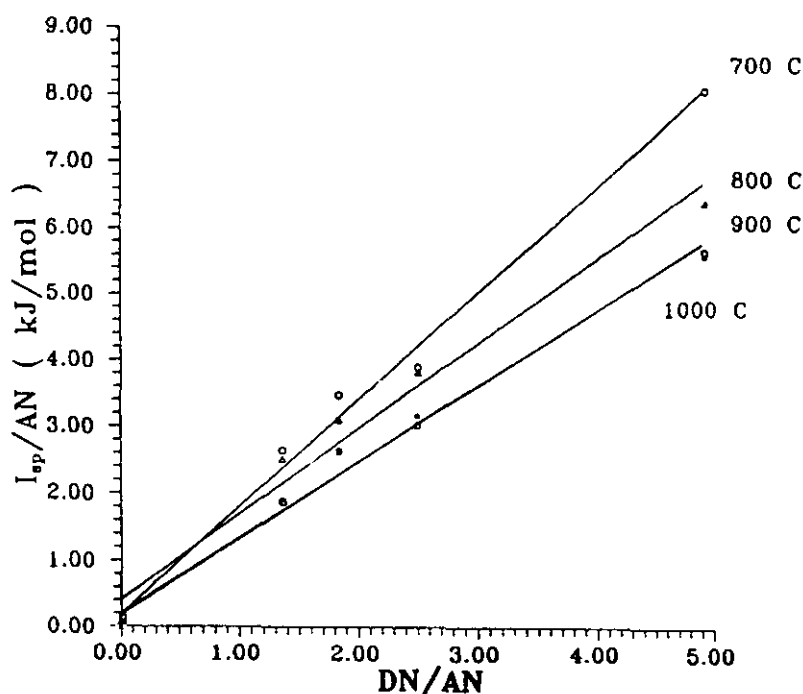


Figura 304.- Variación de I_{sp}/AN en función del valor de DN/AN para los compuestos polares sobre la muestra de relación sílice/zircona 84/16 tratada térmicamente.

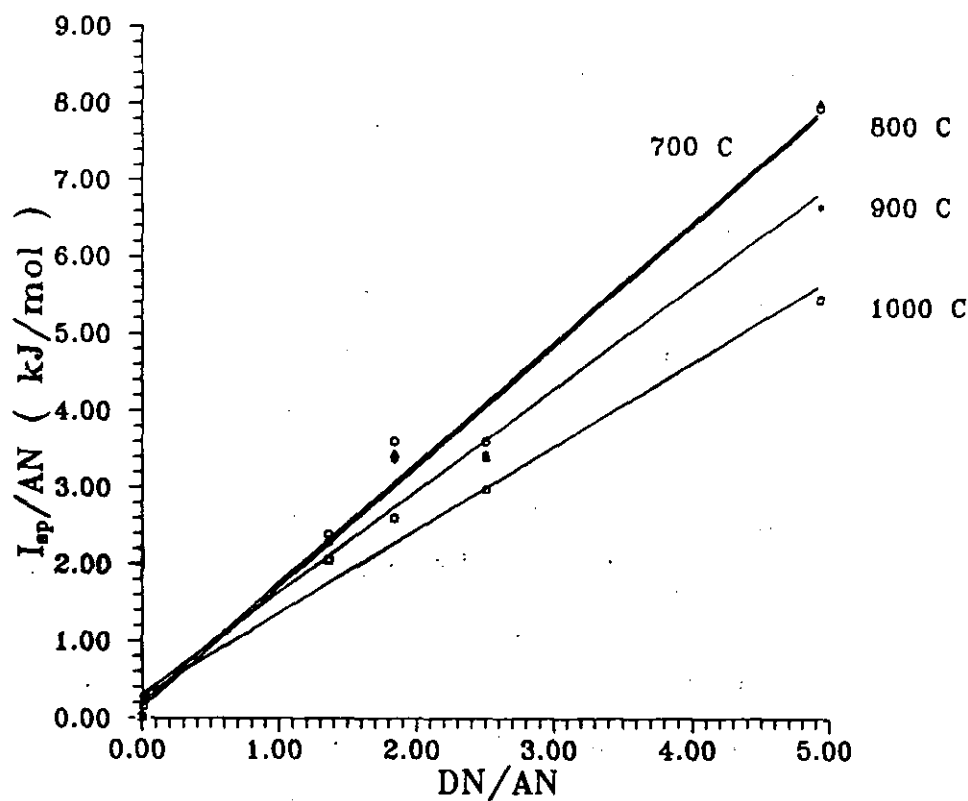


Figura 305.- Variación de I_{sp}/AN en función del valor de DN/AN para los compuestos polares sobre la muestra de relación sílice/zircona 50/50 tratada térmicamente.

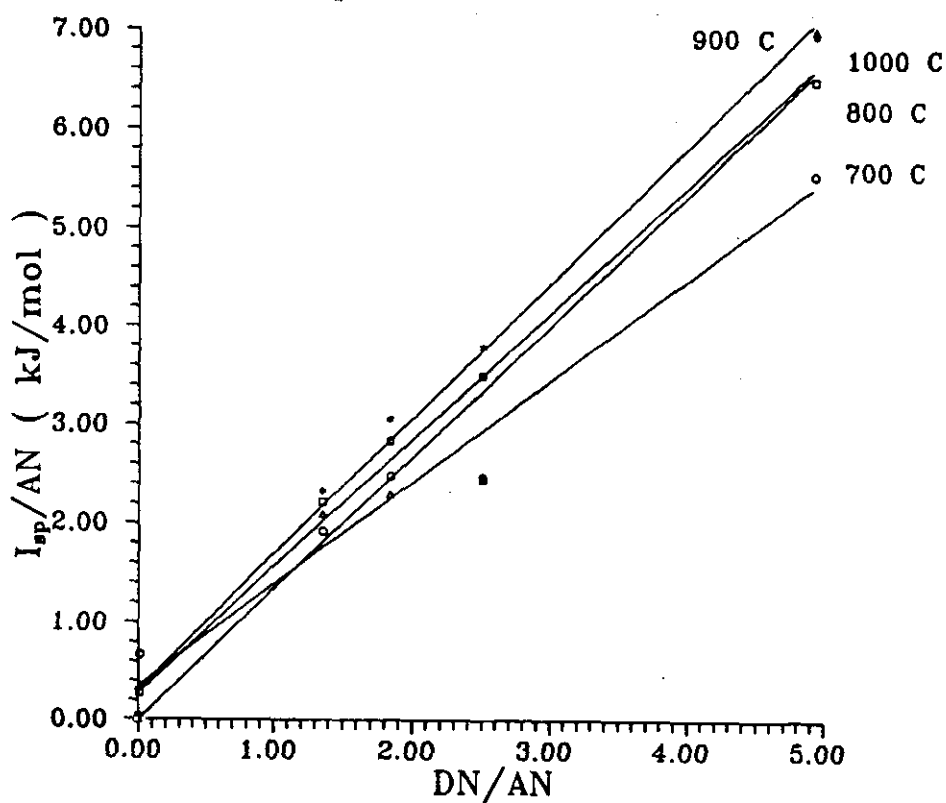


Figura 306.- Variación de I_{sp}/AN en función del valor de DN/AN para los compuestos polares sobre la muestra de relación sílice/zircona 25/75 tratada térmicamente.

En la relación 84/16 se observa como las pendientes disminuyen con el aumento de la temperatura de tratamiento siendo iguales a 900 y 1000°C.

La relación 50/50 presenta la misma tendencia, es decir, las muestras tratadas a 700 y 800°C son las que poseen una pendiente semejante, mientras que las dos restantes disminuyen considerablemente debido a la cristalización de la zircona a estas temperaturas.

La relación 25/75 es la que presenta un comportamiento diferente. La muestra que posee una menor pendiente es la correspondiente al tratamiento térmico de 700°C, aumentando paulatinamente hasta los 900°C. En las anteriores relaciones la tendencia era totalmente inversa. Pero a 1000°C vuelve a descender, lo que puede interpretarse como debido a la mayor cristalinidad de la muestra, al igual que sucedía en la muestra formada únicamente por zircona.

En las Tablas LXIV, LXV y LXVI se dan los valores de las constantes ácidas y básicas, K_A y K_B para las tres relaciones molares tratadas a 700, 800, 900 y 1000°C. También se da el valor correspondiente al índice ácido-base, Ω , para todas ellas.

TABLA LXIV

Valores de K_A , K_B y Ω para la muestra de relación sílice/zircona 84/16 tratada térmicamente a la temperatura de análisis de 150°C.

T°(°C)	K_A	K_B	Ω
700	1,613	0,190	6834,982
800	1,287	0,205	4283,913
900	1,143	0,202	1273,081
1000	1,150	0,173	970,738

TABLA LXV

Valores de K_A , K_B y Ω para la muestra de relación sílice/zircona 50/50 tratada térmicamente a la temperatura de análisis de 150°C.

T°(°C)	K_A	K_B	Ω
700	1,563	0,202	3837,328
800	1,565	0,142	2475,959
900	1,325	0,310	2523,457
1000	1,086	0,284	815,231

TABLA LXVI

Valores de K_A , K_B y Ω para la muestra de relación sílice/zircona 25/75 tratada térmicamente a la temperatura de análisis de 150°C.

$T^{\circ}\text{C}$	K_A	K_B	Ω
700	1,031	0,353	313,670
800	1,333	0,322	316,422
900	1,376	0,312	5643,463
1000	1,287	0,275	2661,707

Para la relación 84/16 el valor de K_A tiende a disminuir con el tratamiento térmico, es decir, la acidez de la superficie disminuye mientras que K_B prácticamente se mantiene constante.

En la relación 50/50 esta tendencia es totalmente similar para K_A , sin embargo, el valor de K_B asciende prácticamente un 50%, lo que indica que la superficie es más capaz de interaccionar con compuestos ácidos o anfóteros, probablemente por un mayor contenido en zircona amorfa debido al proceso de segregación.

En la relación 25/75 el proceso es totalmente inverso puesto que el valor K_A aumenta mientras que la constante básica desciende ligeramente.

El mayor valor global de la constante ácida es el correspondiente a la muestra que contiene una mayor proporción de sílice, mientras que la muestra que posee una mayor constante básica es la correspondiente a la de mayor contenido en zircona. Este resultado está de acuerdo con la acidez y basicidad de la sílice y zircona respectivamente.

El índice ácido-base muestra como para la relación 84/16, decrece con el tratamiento térmico, es decir, la muestra va perdiendo basicidad superficial. De igual forma sucede con la relación 50/50 disminuyendo bastante entre 700 y 800°C para mantenerse constante a 900°C y volver a disminuir a 1000°C es decir, cuando la muestra posee zonas ricas en sílice y en zircona. La relación 25/75 presenta un comportamiento inverso aumentando muy rápidamente entre 800 y 900°C el carácter básico de la superficie para luego, a 1000°C disminuir por la cristalización de la zircona, compuesto mayoritario en esta relación.

VII.- ANÁLISIS DEL VIRIAL EN CROMATOGRAFÍA A DILUCIÓN INFINITA.

VII.1.- INTRODUCCIÓN

A partir del método explicado en el capítulo dedicado a este tema, es posible calcular una serie de parámetros que caracterizan la superficie del sólido como son: la superficie específica, volumen de poros, profundidad del pozo del potencial gas-sólido, separación internuclear entre los átomos de adsorbente y adsorbato, número de cavidades o huecos existentes en el sólido, etc. Ahora bien, es importante tener en cuenta que este método generalmente se aplica de forma inversa, es decir, a partir de datos estructurales se obtienen las variables termodinámicas características del sólido, mientras que en este capítulo se desarrollará de forma contraria, es decir, a partir de datos termodinámicos se obtendrán los diferentes parámetros estructurales.

Para poder realizar el análisis matemático expuesto en el tema correspondiente al virial es necesario hacer varias suposiciones o aproximaciones. La primera de ellas es la suposición de que el átomo o átomos superficiales son esferas rígidas de tal forma que es necesario calcular el radio de dichas esferas.

Las estructuras principales de los compuestos utilizados son tetraedros de SiO_2 , para la sílice y octaedros de ZrO_2 , para la zircona. Tanto el átomo de sílice como el de zirconio se encuentran en el interior de dichas estructuras, por lo que únicamente es posible que la interacción se produzca entre las moléculas de vapor y los átomos de oxígeno superficiales, los cuales están unidos a otros tetraedros u octaedros definiendo la cavidad existente en el sólido. Suponiendo, por tanto, que los átomos interaccionantes son los oxígenos, la distancia de separación o diámetro existente entre ellos es de 0,276 nm y por tanto, su radio es de 0,138 nm. Este es el valor utilizado tanto en la muestra de gel de sílice como en la del precipitado de zircona así como en las diferentes relaciones molares. Es importante tener en cuenta que en el caso de la zircona la estructura octaédrica está distorsionada, por lo que es posible, a partir de las dos distancias de enlace Zr-O, calcular la separación entre los oxígenos situados en los vértices de dicho octaedro. Sin embargo, los datos obtenidos no difieren en gran medida del valor de la distancia calculada anteriormente, por tanto, se utilizará aquel valor.

Una segunda aproximación es la suposición de que las moléculas de vapor de los diferentes n-alcanos, son totalmente esféricas. Puesto que se trata de un modelo de esferas rígidas, es necesario el cálculo del valor del radio para dichas esferas a partir de su área molecular.

La ecuación utilizada para el cálculo del área molecular de los diferentes n-alcanos en función de su densidad está basada en un modelo esférico, en el cual, las moléculas se encuentran en el empaquetamiento más denso posible (189). Esta ecuación es la siguiente:

$$A = 1,091 \cdot 10^{16} (M/(\rho N))^{2/3} \tag{125}$$

donde A es el área molecular, M es el peso molecular del vapor orgánico, ρ su densidad y N es el número de Avogadro.

El método aquí propuesto es más sencillo que el expuesto en el capítulo dedicado al virial, puesto que no es necesario calcular ninguna constante de corrección aunque, probablemente, los valores de radio calculados difieran en cierta medida de los reales.

En el potencial de interacción utilizado es necesario también conocer la separación de equilibrio entre el centro de la molécula de adsorbato y el centro del átomo de la superficie, el cual se define como r'. El valor de r' para un potencial LJD viene expresado como:

$$r' = 2^{1/6} r_p \tag{126}$$

donde

$$r_p = r_{gas} + r_{sólido} \tag{127}$$

En la Tabla LXVII se dan los valores correspondientes de todas estas constantes.

TABLA LXVII

VAPOR	M (g/mol)	ρ (g/cm³)	A (nm²)	r _g (nm)	r _{oxígeno} (nm)	r'
PENTANO	72,15	0,626	0,3623	0,1698	0,1380	0,3455
HEXANO	86,18	0,659	0,3941	0,1771		0,3537
HEPTANO	100,20	0,684	0,4251	0,1839		0,3613
OCTANO	114,23	0,703	0,4555	0,1904		0,3686

Como puede comprobarse, el radio de las diferentes moléculas de gas es mayor que el radio del átomo de oxígeno. Esto implica que cuando se produzca la interacción adsorbente-adsorbato, vendrá también influenciada por los átomos de oxígeno vecinos. Esta interacción tampoco se tendrá en cuenta.

Los diferentes parámetros que caracterizan el sólido se calcularán a partir de las ecuaciones y relaciones dadas en el capítulo correspondiente a este tema. De todas formas, el procedimiento de cálculo es como sigue. Los valores del segundo coeficiente del virial, B_2 , que se corresponden con el Volumen de Retención neto (cm^3/g), se dividen por los valores obtenidos de la integral $g(T, V^*, \epsilon^*/k)$ obteniendo el valor de la constante estructural c . El cálculo de esta integral se lleva a cabo mediante el método de Romberg con extrapolación de Richardson utilizando una media de 3500 puntos, que se comprobó que era suficiente como para obtener un valor óptimo. Los valores de esta integral dependen de los parámetros V^* y E^* . El valor de V^* varía entre 4 y 12 para las cuatro temperaturas de análisis obteniéndose diferentes valores de c . El mejor valor de V^* y E^* se obtiene cuando la desviación estándar del logaritmo decimal de c es mínima, puesto que éste valor no debe variar con la temperatura. Además, los valores de $w(r^*)/k$ y V^* deben ser coherentes, aproximadamente el valor de la constante R de los gases. De esta forma se obtiene la nueva selección de V^* y E^* donde, a partir de la separación de equilibrio adsorbente-adsorbato, r^* , pueden obtenerse, mediante las diferentes ecuaciones, los valores de los parámetros energéticos y estructurales fácilmente. Los parámetros energéticos vienen definidos por V^* , E^* y $w(r^*)/k$ mientras que los parámetros estructurales vienen definidos por los valores de a , N_s , r^* , y el valor medio de la constante $\langle c \rangle$ obtenida por el cociente entre B_2 y el valor de la integral.

El significado de cada uno de estos parámetros es el siguiente:

- V^* : Volumen reducido de la cavidad.
- E^* : Energía de interacción gas-cavidad.
- a : Radio de la cavidad.
- N_s : Número de cavidades por gramo de adsorbente.
- r^* : Separación de equilibrio existente entre el centro de una molécula de adsorbato y el centro del átomo superficial.
- c : Constante estructural.

La caracterización superficial, superficie específica y porosidad, se ha llevado a cabo mediante el modelo de cavidad, utilizado por el estudio de sólidos microporosos existiendo otros modelos diferentes para superficies totalmente lisas y superficies paralelas (190). Se eligió este método de acuerdo a la información obtenida por la adsorción de nitrógeno sobre las muestras de sílice y zircona que se comportaban como microporosas principalmente.

VII.2.- ANÁLISIS DEL VIRIAL EN GEL DE SILICE TRATADO TÉRMICAMENTE.

En cromatografía gas-sólido a dilución infinita, el segundo coeficiente del virial, B_2 , está relacionado con el tiempo de retención, t_R , de acuerdo con la ecuación (191):

$$B_2 = (t_R F/m) \quad [126]$$

donde F es el flujo de gas portador, (cm^3/min) y m es la masa del sólido adsorbente en el interior de la columna.

Los valores de B_2 no se exponen por ser el producto del coeficiente de partición, k , dado en el apartado VI.1.1, por el valor de la superficie específica obtenida por el método de BET, apartado V.2.2, para las cuatro muestras de sílice tratadas térmicamente.

Mediante el ajuste por mínimos cuadrados a una recta de B_2 en función de $1/T$, se obtiene, a partir de la pendiente, el valor de $w(r^*)/k$. A partir de este dato y mediante un programa de cálculo, es posible obtener los diferentes parámetros energéticos. En la Tabla LXVIII se exponen los mismos.

Mediante las relaciones expuestas y a partir de este dato, se calculan los parámetros estructurales que caracterizan a la superficie del gel de sílice. En la Tabla LIX se dan los valores para los diferentes parámetros estructurales calculados.

Los valores de V^* y E^* , volumen reducido de la cavidad y la energía de interacción gas-cavidad respectivamente, se obtienen a partir del mínimo valor de la desviación estándar, $\sigma \log(c)$. Como puede observarse, los valores correspondientes a V^* para las muestras tratadas a 700, 800 y 900°C se encuentran comprendidos en un mismo intervalo, aproximadamente entre 7,7 y 7,5 disminuyendo a medida que aumenta el área del n-alcano utilizado. Para estas tres muestras, el valor de V^* es aproximadamente el mismo para cada n-alcano, por tanto, el tamaño medio de la cavidad se mantiene constante entre 700 y 900°C. Esto no sucede con la muestra tratada a 1000°C donde los valores de V^* se incrementan considerablemente respecto a las otras muestras. Teniendo en cuenta que $V^* = (a/r^*)^3$, siendo r^* constante para cada vapor, esto implicaría que el valor de a , radio de la cavidad, aumentaría proporcionalmente.

El valor de E^* , al igual que el valor de $w(r^*)/k$, aumenta a medida que aumenta el tamaño de la molécula de n-alcano, indicando que la interacción adsorbato-adsorbente se hace mayor.

Por lo que respecta a los parámetros estructurales, Tabla LIX, puede observarse como el radio de la cavidad, a , para las muestras de gel de sílice tratadas entre 700 y 900°C se encuentra comprendido entre aproximadamente 0,68 nm para el pentano y 0,72 nm para el

octano, mientras que para la muestra tratada a 1000°C son unos valores superiores, entre 0,72 y 0,73 nm. Estos valores se utilizan conjuntamente con los valores de la constante estructural, c , para calcular el número de cavidades o huecos, N_v , existentes en el sólido por gramo de muestra. Como puede observarse, el valor de N_v disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena de n-alcano. Es decir, el pentano al poseer menos área el número de huecos que puede detectar son más que en el caso del octano.

TABLA LXVIII

Parámetros energéticos y de ajuste para la muestra de gel de sílice tratada térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	w(r°)/k (K)	E° (K)	V°	σlog(c) •10³
700	C ₅	120	4950,46	46510,44	7,68	3,42
	C ₆	130	6041,13	55720,35	7,60	1,14
	C ₇	140	6986,60	63720,21	7,55	1,95
	C ₈	150	8152,98	72526,77	7,48	0,46
800	C ₅	120	4532,32	41546,24	7,57	3,49
	C ₆	130	6927,99	63185,67	7,55	1,95
	C ₇	140	7730,25	70036,47	7,52	1,41
	C ₈	150	8261,27	74521,05	7,50	5,55
900	C ₅	120	5658,25	52686,86	7,62	0,11
	C ₆	130	6131,10	59287,59	7,58	4,83
	C ₇	140	7071,02	64490,15	7,55	0,83
	C ₈	150	8346,00	75285,37	7,50	1,43
1000	C ₅	120	679,74	8961,19	9,00	0,68
	C ₆	130	1196,88	14355,06	8,61	0,55
	C ₇	140	1833,52	19748,93	8,23	0,51
	C ₈	150	4117,76	33358,93	7,84	0,098

TABLA LXIX

**Parámetros estructurales para la muestra de gel de sílice tratada térmicamente
a las cuatro temperaturas de análisis.**

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	<c> * 10³ (cm³/g)	a (nm)	N_v * 10²³ (cavidades/g)
700	C ₅	120	2,29	0,6816	11,49
	C ₆	130	0,47	0,6954	2,21
	C ₇	140	0,14	0,7088	0,63
	C ₈	150	0,034	0,7208	0,14
800	C ₅	120	3,41	0,6784	0,24
	C ₆	130	0,048	0,6939	0,15
	C ₇	140	0,016	0,7078	0,057
	C ₈	150	0,015	0,7215	0,062
900	C ₅	120	0,19	0,6799	0,96
	C ₆	130	0,081	0,6948	0,38
	C ₇	140	0,057	0,7088	0,25
	C ₈	150	0,0084	0,7215	0,035
1000	C ₅	120	690,27	0,7187	2970,25
	C ₆	130	248,95	0,7248	1039,98
	C ₇	140	8,94	0,7295	366,84
	C ₈	150	3,21	0,7322	130,33

A partir del valor de N_v y conocidos los valores del radio de la cavidad, y r_s, radio del sólido, puede determinarse tanto la superficie específica como el volumen de poros de la muestra. En la Tabla LXX se dan dichos valores así como los obtenidos mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K.

TABLA LXX

Comparación entre la superficie específica y volumen de poros obtenidos por el método del virial y mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K para la muestra de gel de sílice tratada térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	S_e virial (m²/g)	V_p * 10³ virial (cm³/g)	S_e BET (m²/g)	V_p BJH (cm³/g)
700	C ₅	120	4,27	0,77	440,53	0,183
	C ₆	130	1,34	0,31		
	C ₇	140	0,40	0,095		
	C ₈	150	0,094	0,022		
800	C ₅	120	0,090	0,016	389,47	0,170
	C ₆	130	0,092	0,021		
	C ₇	140	0,036	0,0085		
	C ₈	150	0,041	0,0098		
900	C ₅	120	0,35	0,064	308,96	0,120
	C ₆	130	0,23	0,054		
	C ₇	140	0,16	0,038		
	C ₈	150	0,023	0,0056		
1000	C ₅	120	1258,52	243,59	7,37	0,003
	C ₆	130	696,81	165,97		
	C ₇	140	245,29	59,64		
	C ₈	150	87,82	21,43		

Según los datos expuestos en esta Tabla, puede observarse como los valores tanto de la superficie específica como del volumen de poros obtenidos mediante el análisis del virial para las muestras de sílice tratadas entre 700 y 900°C difieren enormemente de los calculados mediante la adsorción de nitrógeno. Esto es debido, en principio, al tamaño relativo de las moléculas, es decir, la molécula de nitrógeno es bastante menor, en radio que las de los n-

alcanos con lo que tendrá mayor accesibilidad a poros más pequeños.

Así, como se comentó en la adsorción de nitrógeno, las muestras tratadas térmicamente a 700, 800 y 900°C eran microporosas. Por tanto, el tamaño de estos poros es tan pequeño que no es accesible a las moléculas de n-alcano pero sí para las moléculas de nitrógeno. El análisis del virial informa preferentemente sobre la superficie específica y volumen de poros superficiales, es decir, por la denominada superficie externa accesible a los vapores utilizados en el cálculo de B_2 .

La muestra tratada a 1000°C presenta un comportamiento totalmente diferente puesto que, excepto el valor de la energía de interacción gas-cavidad, E^* , los valores de los parámetros estructurales, c , N_s y a son muy superiores a los valores de las otras muestras, incluso los de la superficie específica y porosidad. El valor de N_s es del orden de $3,0 \cdot 10^{20}$ para el pentano lo que indicaría que la muestra es extremadamente porosa y de ahí que la superficie específica sea también muy elevada. Sin embargo, mediante los datos obtenidos por la adsorción de nitrógeno, esta muestra presenta una baja superficie específica, 5,86 m²/g, y de igual forma un valor muy bajo del volumen de poros. Esta gran diferencia es debida a que el modelo propuesto para la interacción adsorbente-adsorbato, modelo de cavidades o tubular, no es el más correcto. Sucede que, al ser tan homogénea la superficie, la interacción que se produce entre la molécula de vapor y la superficie es tan débil que los valores de B_2 obtenidos pueden encontrarse afectados de gran error, con lo que todos los demás parámetros se determinarán igualmente, con gran error.

VII.3.- ANÁLISIS DEL VIRIAL EN EL PRECIPITADO DE HIDROXIDO DE ZIRCONIO TRATADO TÉRMICAMENTE.

El cálculo de los diferentes parámetros se lleva a cabo de igual forma que en el caso del gel de sílice, utilizándose el valor de r_s , radio de la esfera rígida del sólido, igual a 0,138 nm, aunque en esta muestra, debido a su variedad de formas cristalinas, existen tres distancias diferentes Zr-O, lo cual implica que las distancias existentes entre los oxígenos son un poco superior a dicho valor. Igualmente, se considerará que la interacción del adsorbato se produce únicamente con los átomos de oxígeno superficiales y no con el átomo de zirconio que se encuentra en el interior de la estructura octaédrica.

Los valores del segundo coeficiente del virial para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente son, como se había comentado en el apartado anterior, el producto de k_s , dado en el apartado VI.2.1, por el valor de la superficie específica obtenida por

el método de BET, apartado V.2.2.1.

En la Tabla LXXI se dan los valores de los parámetros energéticos así como del valor de la menor desviación estándar de $\sigma \log(c)$ que proporciona el mejor ajuste para la variación de V^* entre 4 y 12, calculados a partir del segundo coeficiente del virial, B_2 .

TABLA LXXI

Parámetros energéticos y de ajuste para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	w(r°)/k (K)	E° (K)	V°	$\sigma \log(c)$ *10 ³
700	C ₅	120	4245,01	50644,15	7,60	7,08
	C ₆	130	6913,25	63051,28	7,55	2,24
	C ₇	140	8300,07	74871,03	7,50	4,60
	C ₈	150	9812,86	87571,85	7,45	9,68
800	C ₅	120	4674,09	44120,25	7,70	5,09
	C ₆	130	5749,34	53281,46	7,62	5,10
	C ₇	140	7175,10	65294,26	7,54	2,53
	C ₈	150	10814,58	96105,09	7,43	2,27
900	C ₅	120	2504,05	20613,88	7,68	1,10
	C ₆	130	5728,63	53079,60	7,62	3,61
	C ₇	140	6820,08	65394,17	7,55	6,64
	C ₈	150	8633,36	77708,73	7,49	3,04
1000	C ₅	120	1110,74	13178,87	7,78	0,048
	C ₆	130	4795,84	45163,32	7,69	1,17
	C ₇	140	6362,59	58420,30	7,58	7,03
	C ₈	150	8533,58	76810,58	7,49	8,17

Como puede comprobarse, los valores del volumen reducido de la cavidad V^* , (V^* es inversamente proporcional a r^* , separación de equilibrio entre el adsorbente y adsorbato) aumentan a medida que aumenta el área de la molécula orgánica. Para todas las muestras se encuentra comprendido entre 7,60 para el n-pentano y 7,43 para el n-octano.

Prácticamente, para el mismo alcano el valor de V^* se incrementa a medida que aumenta el tratamiento térmico. En este caso, el valor de r^* es constante para cada vapor lo que indica que el valor del radio de la cavidad aumenta. Esto puede ser interpretado en función de la cristalinidad de la muestra. Para una muestra amorfa, en donde la estructura no está muy definida, las cavidades que contiene no son accesibles a los vapores. Sin embargo, a medida que aumenta el tratamiento térmico, la estructura se va reordenando con lo cual las cavidades que antes podían estar enmascaradas pueden ser ahora accesibles.

En cuanto a la energía de la interacción gas-cavidad, E^* puede observarse como en todos los casos se encuentra próxima al valor de $w(r^*)/k$.

En la Tabla LXXII se dan los valores de los parámetros estructurales correspondientes a estas muestras.

Para el mismo vapor, el valor de r^* es análogo en todas las muestras lo que es debido a que como para el potencial de Lennard-Jones, r^* viene definido como $r^* = 2^{1/6} r_{ps}$, donde $r_{ps} = r_s + r_n$, por tanto, r_s es siempre igual para el mismo n-alcano.

Puede observarse como el valor de a , radio de la cavidad, aumenta ligeramente con el aumento del tratamiento térmico de la muestra. El reordenamiento estructural que sufre la muestra hace que el radio de la cavidad aumente, es decir, la muestra va adquiriendo la estructura menos energética posible, generando un aumento de a y, en consecuencia, una mayor distancia entre los átomos que forman la cavidad.

En cuanto al valor de N_s , se observa como para la misma muestra, disminuye a medida que aumenta el tamaño del alcano, es decir, hay un mayor número de cavidades que son accesibles para el n-pentano que para el n-octano. Para los diferentes tratamientos térmicos, el valor de N_s es máximo para la muestra tratada a 900°C, es decir, la formada por zircona tetragonal. Todo parece indicar que al aumentar la cristalinidad, el número de cavidades por gramo de muestra aumenta. Sin embargo, para la muestra tratada a 1000°C, vuelve a disminuir. La transformación tetragonal-monoclínica conduce a la pérdida de cavidades accesibles para el n-pentano. Sin embargo, para el n-octano, prácticamente este valor se mantiene constante durante todo el proceso de tratamiento. Por tanto, la reordenación estructural se hace a corta distancia, es decir, entre átomos próximos, pudiendo únicamente ser detectables por el n-pentano.

TABLA LXXII

Parámetros estructurales para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	<c> * 10³ (cm³/g)	a (nm)	N_v * 10²³ (cavidades/g)
700	C ₅	120	0,60	0,6793	3,05
	C ₆	130	0,088	0,6939	0,42
	C ₇	140	0,035	0,7072	0,16
	C ₈	150	0,0031	0,7199	0,013
800	C ₅	120	2,07	0,6822	10,40
	C ₆	130	0,61	0,6960	2,90
	C ₇	140	0,094	0,7085	0,42
	C ₈	150	0,00007	0,7193	0,0003
900	C ₅	120	0,52	0,6817	225,62
	C ₆	130	0,068	0,6960	0,32
	C ₇	140	0,0089	0,7088	0,040
	C ₈	150	0,0012	0,7212	0,0050
1000	C ₅	120	10,01	0,6846	49,67
	C ₆	130	0,33	0,6981	4,156
	C ₇	140	0,029	0,7097	0,13
	C ₈	150	0,00060	0,7212	0,00025

A partir del valor de N_v se calculan los valores respectivos de la superficie específica y volumen de poros de las muestras. En la Tabla LXXIII se dan dichos valores así como los obtenidos mediante la adsorción de nitrógeno.

TABLA LXXIII

Comparación entre la superficie específica y volumen de poros obtenidos por el método del virial y mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	S_e virial (m²/g)	V_p * 10³ virial (cm³/g)	S_e BET (m²/g)	V_p BJH (cm³/g)
700	C ₅	120	1,12	0,20	186,10	0,050
	C ₆	130	0,25	0,058		
	C ₇	140	0,10	0,024		
	C ₈	150	0,0087	0,0021		
800	C ₅	120	3,87	0,70	50,85	0,059
	C ₆	130	1,76	0,41		
	C ₇	140	0,26	0,063		
	C ₈	150	0,0002	0,00005		
900	C ₅	120	83,80	15,19	5,17	0,019
	C ₆	130	0,19	0,045		
	C ₇	140	0,025	0,0060		
	C ₈	150	0,0033	0,00078		
1000	C ₅	120	18,65	3,40	4,01	0,015
	C ₆	130	0,96	0,22		
	C ₇	140	0,081	0,019		
	C ₈	150	0,0017	0,00040		

Los valores obtenidos mediante el análisis del virial, al igual que sucedía con la muestra de gel de sílice, difieren enormemente de los obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Como se había comentado anteriormente, dichos valores más bien implican una superficie específica y volumen de poros de la superficie externa puesto que a la

temperatura que se realiza la adsorción estas moléculas interaccionan preferentemente con la superficie. Sin embargo, estos valores presentan una tendencia a aumentar en función de la cristalinidad, siendo máximo dicho valor para la muestra formada principalmente por zircona tetragonal.

Existe el caso especial de la muestra tratada a 300°C, que como se comentó en los resultados referentes a la adsorción, debido a su alta interacción con los n-alcenos se procedió a utilizar únicamente una pequeña cantidad de muestra, 0,05 gr, en la columna.

Por tanto, los valores de la superficie específica y volumen de poros pueden venir afectados por un gran error. Además, si la interacción con la superficie es mayor, también mayor es la probabilidad de obtener un mejor valor de N_s , o número de cavidades por gramo de muestra que caracterizan mejor la superficie.

Al igual que sucede con el valor de la superficie específica, el valor del volumen de poros es también bastante diferente al obtenido mediante la adsorción de nitrógeno. Por tanto, únicamente se estará tratando de un volumen de poros referente a la superficie y no a la totalidad de la muestra. El valor de V_p , al ser también proporcional a N_s , aumenta con éste siendo máximo para la muestra correspondiente a la zircona tetragonal, volviendo a disminuir para la monoclinica.

Todo parece indicar que el tratamiento térmico produce un reordenamiento estructural tal que se va abriendo la misma a medida que aumenta la cristalización pudiéndose detectar un mayor número de cavidades, es decir, mientras que para la muestra amorfa las cavidades por los vapores orgánicos eran innacesibles, el cambio estructural hace que los átomos se reordenen de tal forma que surjan estas cavidades o puede que se generen otras nuevas.

VII.4.- ANÁLISIS DEL VIRIAL EN GELES DE DIFERENTE RELACION SILICE/ZIRCONA TRATADOS TÉRMICAMENTE.

Los valores del segundo coeficiente del virial, B_2 , para las muestras de diferente relación sílice/zircona se obtienen mediante el producto de k_s , apartado VI.3.1, por el valor de la superficie específica, apartado V.2.3.1.

En las Tablas LXXIV, LXXV y LXXVI se dan los valores de los parámetros energéticos, así como la desviación estándar de $\sigma \log(c)$ o mejor valor de ajuste, calculados a partir de B_2 .

Como puede observarse, para todas las relaciones molares y a las cuatro temperaturas de tratamiento térmico, los valores de la energía de interacción gas-cavidad, E^* , varían en el mismo sentido, aumentando a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la molécula de n-alceno, siendo esta variación prácticamente lineal.

TABLA LXXIV

Parámetros energéticos y de ajuste para el gel de relación sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	w(r°)/k (K)	E° (K)	V°	σlog(c) *10³
700	C ₅	120	2873,09	28746,19	7,94	0,080
	C ₆	130	3915,12	43074,45	7,78	0,075
	C ₇	140	5995,73	55301,63	7,60	0,080
	C ₈	150	8436,10	75933,15	7,49	0,12
800	C ₅	120	822,21	10392,47	8,84	0,035
	C ₆	130	2079,36	21884,02	8,14	0,077
	C ₇	140	3176,11	31386,65	7,89	0,075
	C ₈	150	3927,40	37784,29	7,78	1,24
900	C ₅	120	1116,09	13242,36	8,60	0,047
	C ₆	130	1098,80	13071,41	8,40	0,046
	C ₇	140	1574,30	13250,58	8,19	9,80
	C ₈	150	2653,69	26885,17	7,99	0,075
1000	C ₅	120	1523,94	12866,04	8,51	0,052
	C ₆	130	2011,70	2135,60	8,17	0,076
	C ₇	140	3550,01	34569,54	7,83	1,71
	C ₈	150	3958,18	32099,22	7,49	0,090

TABLA LXXV

Parámetros energéticos y de ajuste para el gel de relación sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL	T° AN. (°C)	w(r°)/k (K)	E° (K)	V°	σlog(c) *10 ³
700	C ₅	120	2843,03	28516,40	7,95	3,04
	C ₆	130	3892,70	37450,51	7,78	4,78
	C ₇	140	5526,15	51321,00	7,63	6,28
	C ₈	150	6828,82	62694,51	7,56	6,72
800	C ₅	120	1131,25	9718,65	7,94	1,29
	C ₆	130	2845,23	23295,03	7,82	4,18
	C ₇	140	4677,46	44152,04	7,70	8,36
	C ₈	150	6395,02	58718,09	7,58	7,64
900	C ₅	120	1376,45	15659,24	7,95	1,27
	C ₆	130	2002,89	28108,57	7,81	3,35
	C ₇	140	5055,22	47384,00	7,69	0,097
	C ₈	150	7341,33	66629,42	7,53	0,13
1000	C ₅	120	2858,65	28601,73	7,94	3,19
	C ₆	130	3534,10	34610,17	7,83	2,36
	C ₇	140	4525,96	45124,94	7,72	2,83
	C ₈	150	5680,70	52635,50	7,62	1,37

TABLA LXXVI

Parámetros energéticos y de ajuste para el gel de relación sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	w(r°)/k (K)	E° (K)	V°	σlog(c) *10³
700	C ₅	120	5111,63	47801,41	7,66	5,08
	C ₆	130	6151,00	56605,24	7,59	3,16
	C ₇	140	7543,38	68494,03	7,53	9,61
	C ₈	150	9011,75	78734,01	7,46	4,82
800	C ₅	120	3117,17	30880,32	7,64	2,34
	C ₆	130	4499,24	36382,51	7,61	0,30
	C ₇	140	6317,11	28002,74	7,58	1,39
	C ₈	150	6927,78	63183,80	7,55	8,93
900	C ₅	120	2413,62	24825,95	8,05	1,46
	C ₆	130	4170,11	39832,04	7,75	3,13
	C ₇	140	5696,81	52784,76	7,62	3,92
	C ₈	150	6981,46	63673,37	7,55	4,07
1000	C ₅	120	1380,89	15709,80	8,44	1,55
	C ₆	130	2060,16	21737,63	8,15	0,026
	C ₇	140	3188,89	34135,42	7,88	0,087
	C ₈	150	4842,47	45495,87	7,68	9,22

Los valores de V^* dependen de cada muestra en cuestión.

La relación 84/16 presenta unos valores de V^* bastante diferenciados entre la tratada a 700°C y las restantes. En la muestra tratada a 700°C dichos valores se encuentran comprendidos entre 7,94 para el pentano y 7,49 para el octano, disminuyendo, a medida que aumenta el tamaño de n-alcano debido al aumento de la separación de equilibrio adsorbente-adsorbato, r^* . Sin embargo, las muestras tratadas entre 800 y 1000°C este valor se incrementa bastante con respecto a la de 700°C puesto que r^* es un valor fijo para cada vapor, lo que implica que el radio de la cavidad, a , aumenta. Los valores de V^* para estas tres muestras (800 a 1000°C) disminuyen a medida que aumenta el tratamiento térmico para todos los vapores, indicando por tanto una disminución en el radio de la cavidad, lo que da lugar a la homogeneización estructural siendo consecuencia del aumento de la temperatura de tratamiento.

La relación 50/50 muestra como el valor de V^* prácticamente no se modifica con el tratamiento térmico, teniendo para todas las muestras un valor de 7,95 para el pentano y 7,53 para el n-octano y de igual forma disminuyendo a medida que aumenta el valor de r^* . Esto implica que los radios de las cavidades se mantienen prácticamente constantes en todo el intervalo.

La relación 25/75 presenta dos tendencias bastante claras. La primera de ellas, para las muestras tratadas a 700° y 800°C donde los valores de V^* se mantienen prácticamente constantes y la segunda entre 900° y 1000°C donde el valor de V^* se incrementa de forma considerable. Por tanto, el radio de la cavidad aumenta con el tratamiento térmico, producido por un aumento en la cristalinidad de la muestra debido al alto contenido en zirconio. Este incremento es atribuido a la presencia de una mayor cantidad de zircona tetragonal, hecho que también sucedía en la muestra formada únicamente por zircona. Por tanto, mientras que la muestra no cristaliza el radio de la cavidad permanece constante, pero al cristalizar la estructura cambia aumentando la distancia entre los átomos que forma el sólido.

En función del contenido en zirconio, puede decirse que a medida que aumenta éste, aumenta el valor de V^* , teniendo en cuenta que para la relación 84/16 la pequeña concentración de zirconio existente prácticamente no puede tenerse en consideración.

En las Tablas LXXVII, LXXVIII y LXXIX se dan los valores de los parámetros estructurales, $\langle c \rangle$, a y N_s para las tres relaciones molares estudiadas.

El radio de la cavidad, a , es proporcional al valor de V^* puesto que r^* es constante para cada vapor. Para la relación 84/16 se observa como dicho valor aumenta con el tamaño de la molécula de n-alcano por el consiguiente aumento de V^* . Esta misma tendencia se observa también para las otras dos relaciones. A partir de dichos valores puede estimarse que el valor

del radio medio de la cavidad está comprendido entre 0,7054 y 0,723 nm para la relación 84/16, es decir, aumenta ligeramente con el tratamiento térmico.

TABLA LXXVII

Parámetros estructurales para el gel de relación sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

Tº TRAT. (°C)	AL.	Tº AN. (°C)	<c> * 10 ³ (cm ³ /g)	a (nm)	N _v * 10 ²³ (cavidades/g)
700	C ₅	120	8,18	0,6893	39,78
	C ₆	130	1,03	0,7009	1,04
	C ₇	140	0,22	0,7103	0,051
	C ₈	150	0,00006	0,7212	0,00025
800	C ₅	120	794,93	0,7144	3470,18
	C ₆	130	63,954	0,7115	282,59
	C ₇	140	6,96	0,7193	29,76
	C ₈	150	1,76	0,7304	7,19
900	C ₅	120	1190,66	0,7079	5342,76
	C ₆	130	1382,30	0,7190	2055,95
	C ₇	140	480,15	0,7283	762,38
	C ₈	150	185,03	0,7369	296,78
1000	C ₅	120	728,23	0,7054	3302,29
	C ₆	130	75,44	0,7124	332,14
	C ₇	140	2,75	0,7174	11,84
	C ₈	150	0,10	0,7212	0,42

TABLA LXXVIII

Parámetros estructurales para el gel de relación sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	<c> * 10³ (cm³/g)	a (nm)	N_t * 10²³ (cavidades/g)
700	C ₅	120	10,49	0,6896	50,92
	C ₆	130	1,62	0,7009	7,49
	C ₇	140	0,076	0,7113	0,34
	C ₈	150	0,0075	0,7234	0,032
800	C ₅	120	1,2013	0,6893	5,84
	C ₆	130	0,81	0,7020	3,71
	C ₇	140	0,41	0,7134	1,80
	C ₈	150	0,016	0,7241	0,067
900	C ₅	120	1610,35	0,6896	7816,80
	C ₆	130	12,49	0,7017	57,52
	C ₇	140	0,097	0,7125	0,43
	C ₈	150	0,00075	0,7225	0,0032
1000	C ₅	120	7,04	0,6893	34,21
	C ₆	130	0,92	0,7023	4,23
	C ₇	140	0,12	0,7141	0,53
	C ₈	150	0,019	0,7253	0,079

TABLA LXXIX

Parámetros estructurales para el gel de relación sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	$\langle c \rangle \cdot 10^3$ (cm ³ /g)	a (nm)	$N_v \cdot 10^{23}$ (cavidades/g)
700	C ₅	120	0,68	0,6811	3,36
	C ₆	130	0,19	0,6951	0,93
	C ₇	140	0,024	0,7082	0,11
	C ₈	150	0,0049	0,7202	0,014
800	C ₅	120	0,15	0,6805	0,74
	C ₆	130	0,13	0,6957	0,61
	C ₇	140	0,11	0,7097	0,49
	C ₈	150	0,091	0,7231	0,38
900	C ₅	120	47,70	0,6924	228,62
	C ₆	130	1,52	0,7000	7,04
	C ₇	140	0,094	0,9110	0,42
	C ₈	150	0,011	0,7231	0,046
1000	C ₅	120	193,66	0,7034	885,45
	C ₆	130	61,42	0,7118	271,07
	C ₇	140	6,60	0,7190	28,25
	C ₈	150	0,25	0,7272	1,03

Por lo que respecta a la relación 50/50, dicho radio medio es prácticamente idéntico para todos los tratamientos térmicos comprendido entre 0,706 nm para la muestra tratada a 700°C y 0,7077 nm para la muestra tratada a 1000°C. Por tanto, esta muestra no se modifica apreciablemente con el aumento de la temperatura de tratamiento.

Sin embargo, la relación 25/75 sí presenta un gran cambio. Mientras que para las muestras tratadas entre 700 y 900°C el valor medio de a está comprendido entre 0,7011 para la tratada a 700°C y 0,7041 para la tratada a 900°C, la muestra tratada a 1000°C incrementa notablemente este valor llegando hasta los 0,7104 nm. Es decir, la muestra cambia hacia un mayor aumento de las distancias entre los átomos que produce un aumento en el tamaño medio de la cavidad producto de la cristalización de la zircona tetragonal.

Por lo que respecta al número de cavidades por gramo de muestra, N_v , para todas las relaciones este valor disminuye al aumentar el tamaño del n-alcano, es decir, hay un menor número de huecos que pueden ser detectados.

En la relación 84/16, se observa un comportamiento anómalo al igual que sucedía con el valor de V^* . Mientras que para la muestra tratada a 700°C existen únicamente $0,04 \cdot 10^{20}$ cavidades por gramo, para el n-pentano, este valor se incrementa hasta $5,3 \cdot 10^{20}$ para la muestra tratada a 900°C. Este aumento no está de acuerdo con lo esperado. Fundamentalmente, es debido al valor medio de la constante estructural, c , que se calcula a partir de los valores del segundo coeficiente del virial y del valor de la integral. Puesto que esta muestra interacciona débilmente con los diferentes vapores, los valores de B_2 se encuentran afectados de un cierto error lo que modifica apreciablemente el valor del número de cavidades. Por tanto, esta interacción más bien es debida a adsorbato-superficie que a adsorbato-cavidad.

La relación 50/50 muestra, excepto para la temperatura de tratamiento de 900°C, como el valor de N_v disminuye, es decir, la estructura se va cerrando aunque muy débilmente.

Sin embargo, la relación 25/75 presenta un comportamiento inverso, aumentando el número de cavidades al aumentar la temperatura de tratamiento producto de la segregación de la zircona de la red de sílice, es decir, cuando la temperatura de tratamiento es baja el sólido está formado por sílice y zircona entremezclados que cierra u obstruye todos los huecos. Cuando aumenta la temperatura de tratamiento la zircona sale de la red de sílice generando huecos en dicha red así como producto de la estructura tetragonal que adquiere, dicha zircona, a 1000°C.

Relacionado con el número de cavidades por gramo se calculan los valores de la superficie específica y volumen de poros de las diferentes muestras. En las Tablas LXXX, LXXXI y LXXXII se dan dichos valores así como los obtenidos mediante las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

TABLA LXXX

Comparación entre la superficie específica y volumen de poros obtenidos por el método del virial y mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K para el gel de relación sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	S_e virial (m²/g)	V_p * 10³ virial (cm³/g)	S_e BET (m²/g)	V_p BJH (cm³/g)
700	C ₅	120	15,19	2,79	4,85	0,012
	C ₆	130	0,64	0,15		
	C ₇	140	0,032	0,0076		
	C ₈	150	0,0016	0,00004		
800	C ₅	120	1448,73	278,34	2,75	0,008
	C ₆	130	179,77	42,64		
	C ₇	140	19,35	4,64		
	C ₈	150	4,82	1,17		
900	C ₅	120	2180,28	414,15	2,76	0,007
	C ₆	130	1335,61	320,10		
	C ₇	140	508,13	123,35		
	C ₈	150	202,51	49,74		
1000	C ₅	120	1335,91	252,66	2,01	0,006
	C ₆	130	211,81	50,30		
	C ₇	140	7,66	1,83		
	C ₈	150	0,28	0,067		

TABLA LXXXI

Comparación entre la superficie específica y volumen de poros obtenidos por el método del virial y mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K para el gel de relación sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	S _v virial (m ² /g)	V _p * 10 ³ virial (cm ³ /g)	S _v BET (m ² /g)	V _p BJH (cm ³ /g)
700	C ₅	120	19,47	3,58	3,26	0,019
	C ₆	130	4,62	1,08		
	C ₇	140	0,21	0,051		
	C ₈	150	0,021	0,0050		
800	C ₅	120	2,23	0,41	4,10	0,018
	C ₆	130	2,30	0,54		
	C ₇	140	1,15	0,27		
	C ₈	150	0,044	0,011		
900	C ₅	120	2988,27	549,40	5,07	0,018
	C ₆	130	35,60	8,33		
	C ₇	140	0,27	0,065		
	C ₈	150	0,0021	0,00050		
1000	C ₅	120	13,06	2,40	2,64	0,006
	C ₆	130	2,62	0,61		
	C ₇	140	0,34	0,080		
	C ₈	150	0,052	0,013		

TABLA LXXXII

Comparación entre la superficie específica y volumen de poros obtenidos por el método del virial y mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K para el gel de relación sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente a las cuatro temperaturas de análisis.

T° TRAT. (°C)	AL.	T° AN. (°C)	S_e virial (m²/g)	V_p * 10³ virial (cm³/g)	S_e BET (m²/g)	V_p BJH (cm³/g)
700	C ₅	120	1,25	0,22	58,75	0,032
	C ₆	130	0,56	0,13		
	C ₇	140	0,068	0,016		
	C ₈	150	0,0093	0,0022		
800	C ₅	120	0,27	0,049	22,02	0,038
	C ₆	130	0,37	0,085		
	C ₇	140	0,31	0,073		
	C ₈	150	0,25	0,061		
900	C ₅	120	88,31	16,32	13,88	0,029
	C ₆	130	4,34	1,01		
	C ₇	140	0,26	0,063		
	C ₈	150	0,030	0,0073		
1000	C ₅	120	355,76	67,05	11,92	0,033
	C ₆	130	172,58	40,95		
	C ₇	140	18,35	4,40		
	C ₈	150	0,68	0,16		

En la relación 84/16 se observa como para todas las muestras, excepto para la tratada a 700°C, los valores de la superficie específica y el volumen de poros obtenidos a partir del segundo coeficiente del virial difieren enormemente de los obtenidos mediante la adsorción de nitrógeno lo que es debido, como se comentó anteriormente, a la baja interacción adsorbente-adsorbato. Sin embargo, la muestra tratada a 700°C presenta un valor para el n-pentano un poco superior al dado por BET. Por tanto, este modelo utilizado sirve para caracterizar en cierta medida la superficie del sólido. Al igual que sucede con los valores de los parámetros estructurales, los valores de la superficie específica disminuyen al aumentar el tamaño del alcano indicando que existe una menor accesibilidad a los huecos de la superficie.

Para la relación 50/50, el modelo utilizado genera también valores coherentes para las muestras tratadas a 700, 800 y 1000°C, no siendo así para la de 900°C. Sin embargo, esto no sucede para la relación 25/75 donde tanto los valores de la superficie específica como el volumen de poros son bastante dispares.

Para concluir, decir únicamente que el modelo propuesto para determinar los diferentes parámetros estructurales no es bastante válido, producto principalmente de la débil interacción adsorbente-adsorbato así como del gran tamaño que presentan estas moléculas.

VIII.- ANÁLISIS FRACTAL. Determinación de la Constante Fractal de Superficie

INTRODUCCIÓN.

La geometría fractal se utiliza para diferenciar distintas estructuras, dentro de un proceso de crecimiento físico, que tienen lugar a partir de las sustancias precursoras. En el caso que concierne a esta Tesis Doctoral se ha utilizado para poder determinar cual es el orden de polimerización de los alcóxidos metálicos, es decir, si esta polimerización se desarrolla por igual en las tres direcciones del espacio con la misma velocidad o bien se realiza aleatoriamente.

Para poder aplica la teoría fractal a la adsorción de nitrógeno deben de realizarse una serie de suposiciones.

- a) Las moléculas del gas interaccionan con los átomos del sólido mediante potenciales proporcionales a $1/(\text{distancia})^6$ atracción de van der Waals).
- b) El número de átomos en el sólido es mucho mayor que el número de moléculas adsorbidas.
- c) El adsorbato posee una densidad idéntica a la del líquido formando una interfase con el vapor.
- d) El adsorbato moja completamente la superficie, es decir, el ángulo de contacto es cero.
- e) La fase vapor debe ser tratada como un gas ideal.

Las anteriores suposiciones llevan consigo:

- a) Ignorar la repulsión a pequeñas distancias menores que el diámetro molecular, de forma que la isoterma de adsorción no se aplica a bajos recubrimientos, menores de una monocapa.
- b) Las interacciones adsorbato-adsorbente dominan siempre sobre las interacciones adsorbato-adsorbato.
- c) Se desprecia el decrecimiento del valor de la densidad del vapor adsorbido, ahora líquido, en las proximidades de la interfase con el vapor.
- d) Es la situación que prevalece para moléculas no polares como el nitrógeno.
- e) Es una aproximación que se hace normalmente en muchas situaciones de interés, por ejemplo fuera del punto crítico pudiendo ser corregida fácilmente si fuese necesario a partir del potencial químico (141).

VIII.1.- ANÁLISIS DEL FRACTAL EN GEL DE SÍLICE TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 307 se presentan las representaciones correspondientes a la variación del $\log(\theta)$ en función del $\log(\log(P_0/P))$ para la muestra de gel de sílice tratada entre 700°C y 1000°C.

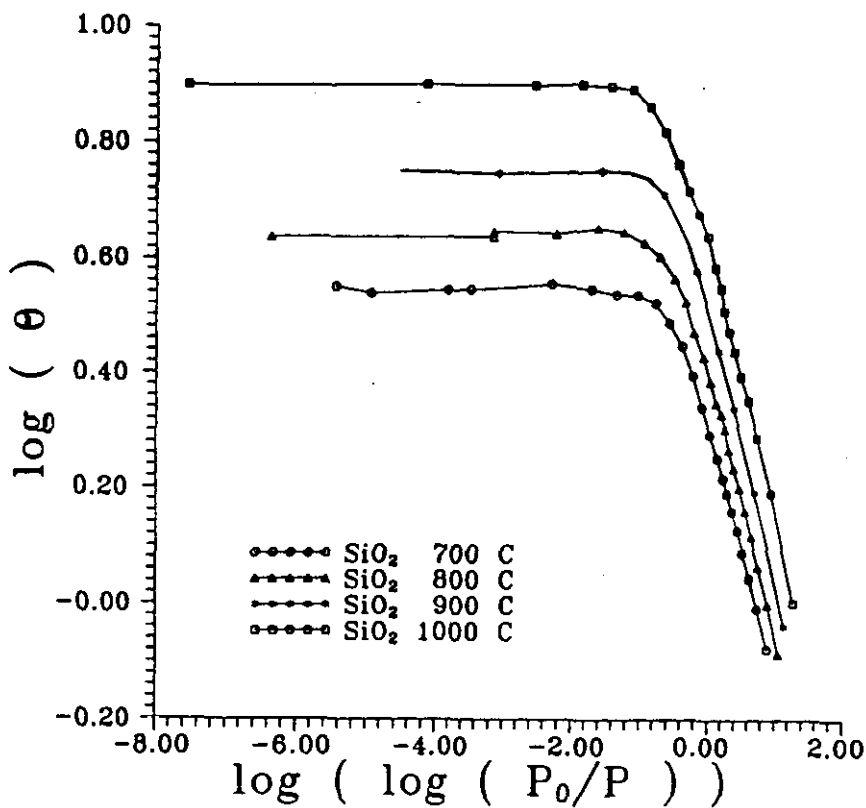


Figura 307.- Variación del logaritmo decimal del recubrimiento en función de $\log(\log(P_0/P))$ para la muestra de gel de sílice tratada térmicamente.

Como puede observarse, todas ellas se ajustan a un único comportamiento, es decir, son prácticamente similares. Puede apreciarse un rápido incremento de $\log(\theta)$ para valores altos del eje de abscisas los cuales se corresponden con bajas presiones parciales, y posteriormente un gran cambio en el cual el valor de $\log(\theta)$ prácticamente no cambia. El punto en el cual cambia la trayectoria de la gráfica es donde se pasa del régimen de FHH, es decir, donde predominan **las fuerzas potenciales de la superficie del sólido, al régimen de condensación capilar (CC)** donde la fuerza dominante es la tensión superficial de la película adsorbida.

En la Tabla LXXXIII se dan valores de la constante de dimensión fractal, D_f , de la superficie de las muestras de gel de sílice tratadas térmicamente

TABLA LXXXIII
Valores de la constante de dimensión Fractal, D_f , para la muestra de gel de sílice en función de la temperatura de tratamiento térmico.

$T^{\circ} (^{\circ}C)$	700°C	800°C	900°C	1000°C
D_f	2,572	2,537	2,502	2,507

El valor de D_f para estas muestras presenta un valor intermedio entre las superficies no fractales $D_f=2$, y las totalmente fractales, $D_f=3$. Por los datos aquí obtenidos puede decirse que el proceso de polimerización de la sílice no es homogéneo en todas las direcciones del espacio sino que existen algunas direcciones preferentes. Estas direcciones serían las de aquellos grupos alquilo que se encontrasen en la superficie de la muestra, de forma que serían más fáciles de hidrolizar y en consecuencia polimerizar. Por su parte, la pérdida de fractalidad es atribuida a radicales orgánicos no hidrolizados de las moléculas de TEOS lo que impide su posterior ramificación.

VIII.2.- ANÁLISIS DEL FRACTAL EN EL PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCONIO TRATADO TÉRMICAMENTE.

En la figura 308 se presentan las representaciones correspondientes a la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente a 300, 500, 900 y 1000°C.

Como puede observarse, dichas representaciones dependen claramente del tratamiento térmico efectuado y, en consecuencia, de la estructura cristalina presente en cada momento.

Así, la muestra tratada a 300°C presenta un rápido incremento inicial cambiando del régimen FHH al CC a una presión parcial de 0,1. Posteriormente y hasta la presión de saturación, el hábito de la representación no cambia.

Para la muestra tratada a 500°C, se observa como el cambio de régimen se produce a un menor valor del eje de abcisas implicando un mayor valor de la presión parcial de nitrógeno, **es decir, la transformación zircona amorfa - zircona tetragonal produce un aumento en el valor de la presión parcial para la obtención del régimen de condensación capilar.**

La muestra tratada a 900°C presenta dos tendencias bien diferenciadas. A bajas

La muestra tratada a 900°C presenta dos tendencias bien diferenciadas. A bajas presiones parciales, el hábito de la curva es prácticamente lineal aumentando rápidamente el valor de $\log(\theta)$ a altas presiones parciales, es decir, el cambio de régimen se produce todavía a mayores presiones que en las muestras anteriores.

Por último, la muestra tratada a 1000°C presenta un comportamiento lineal indicando que no existe cambio de régimen. Por tanto, la adsorción de nitrógeno por parte esta muestra es muy homogénea.

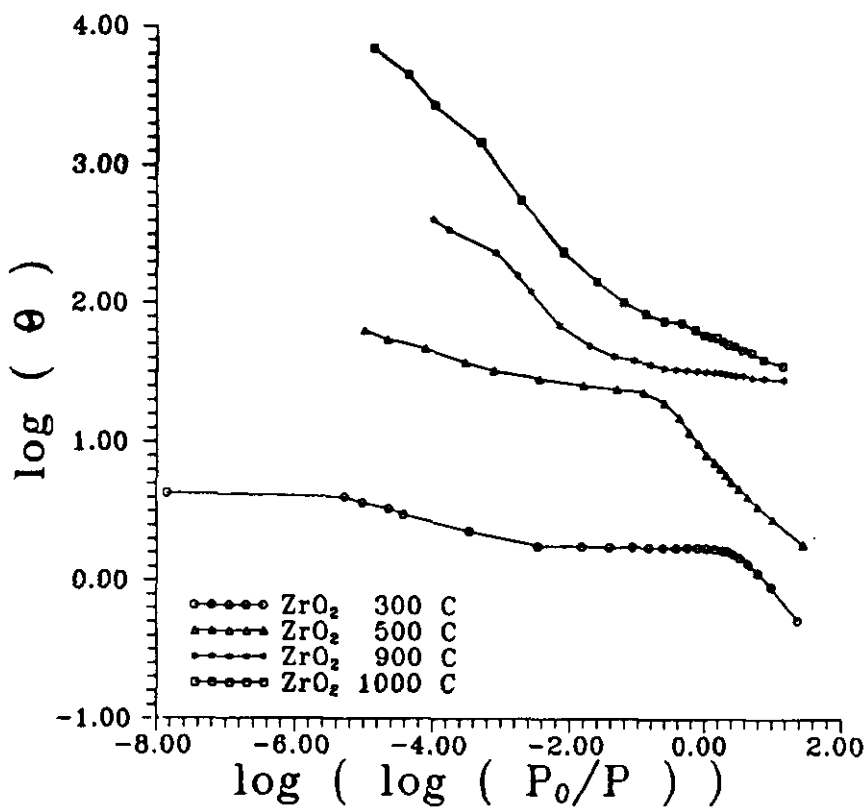


Figura 308.- Variación del logaritmo decimal del recubrimiento en función de $\log(\log(P_0/P))$ para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio tratada térmicamente.

En la Tabla LXXXIV se dan valores del valor de D_f , constante fractal.

TABLA LXXXIV

Valores de la constante de dimensión Fractal, D_f , para la muestra de precipitado de hidróxido de zirconio en función de la temperatura de tratamiento térmico.

T (°C)	300	500	900	1000
D_f	2,924	2,896	2,832	2,825

Como puede apreciarse, los valores de D_f para la muestra de zircona son bastante próximos a 3, lo que corresponde a una superficie en gran medida fractal. El valor de D_f adquiere su máximo valor para la muestra tratada a 300°C, es decir, próxima a la muestra sin tratar, disminuyendo a medida que aumenta la temperatura. Por tanto puede esperarse que la muestra, sin tratamiento térmico previo sea totalmente fractal.

La alta fractalidad que presenta estas muestras se atribuye a la gran facilidad de hidrólisis que posee el TPOZ, a diferencia del TEOS donde la hidrólisis es muy lenta. Como consecuencia de esta alta velocidad de hidrólisis, la adición de agua sobre la mezcla produce la ruptura rápida de los enlaces Zr-O-C en las tres direcciones del espacio y por tanto creciendo con la misma velocidad. En este caso quedan prácticamente muy pocos radicales orgánicos sin romper.

VIII.3.- ANÁLISIS DEL FRACTAL EN GELES DE DIFERENTE RELACIÓN SÍLICE/ZIRCONA TRATADOS TÉRMICAMENTE.

En la figura 309 se muestran las representaciones $\log(\theta) = f(\log(\log(P_0/P)))$ para la relación molar sílice zircona 84/16. En estas gráficas pueden observarse dos comportamientos bastante diferenciados. El primero de ellos correspondiente a las muestras tratadas a 700°C y 800°C en donde se aprecia el cambio de régimen aproximadamente a un valor del eje de abscisas de -1, es decir, comienza la condensación capilar, y el segundo comportamiento corresponde a las muestras tratadas a 900°C y 1000°C, donde dicha representación es prácticamente lineal es decir, no hay cambio de régimen. En este caso, este comportamiento es debido a que la adsorción del nitrógeno sobre las superficies es totalmente deslocalizada además de no ser muy energética. Esto está de acuerdo con los datos obtenidos mediante la adsorción de los diferentes vapores orgánicos en donde la energía superficial o calor de adsorción es bastante débil.

En la Tabla LXXXV se muestran los valores de la constante fractal D_f .

TABLA LXXXV

Valores de la constante de dimensión Fractal, D_f , para el gel de relación molar sílice/zircona 84/16 en función de la temperatura de tratamiento térmico.

T° (°C)	700	800	900	1000
D_f	2,653	2,630	2,626	2,473

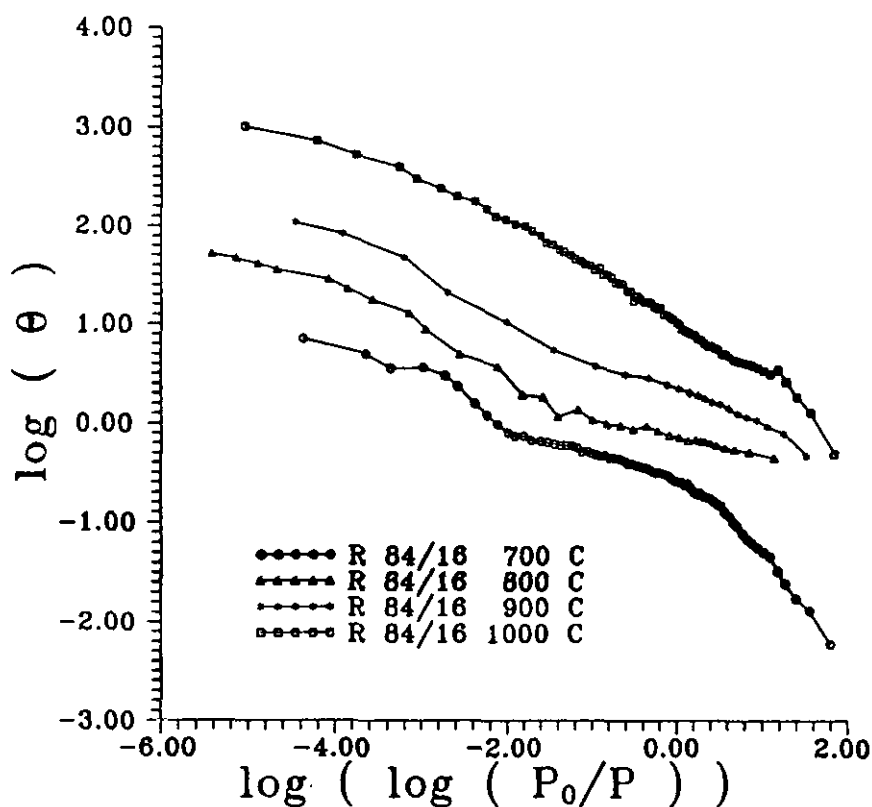


Figura 309.- Variación del logaritmo decimal del recubrimiento en función de $\log(\log(P_0/P))$ para el gel de relación sílice/zircona 84/16 tratado térmicamente.

La muestra de relación 84/16 presenta un valor superior al de la muestra de gel de sílice pero no muy elevado, incluso en la muestra tratada a 1000°C, el valor de D_s es menor. Este aumento de la constante fractal puede atribuirse a la contribución de la zircona presente en el medio que, como se vio anteriormente, era la muestra que presentaba un valor de D_s próximo a 3. El aumento de temperatura produce una disminución, producto de su transformación en un compuesto vítreo.

En la figura 310 se presentan las gráficas correspondientes a la relación 50/50.

En esta relación se observan, para todas las muestras, las dos tendencias ya comentadas anteriormente, es decir, la primera zona lineal, a mayor valor del eje de abscisas, es decir menor presión parcial relativa, donde el régimen es el de FHH y, el segundo tramo lineal hasta presión relativa de 1 donde el régimen es de condensación capilar. Sin embargo, el comportamiento respecto a la muestra de sílice es diferente, es decir, el régimen FHH es más débil producto de una menor energía superficial.

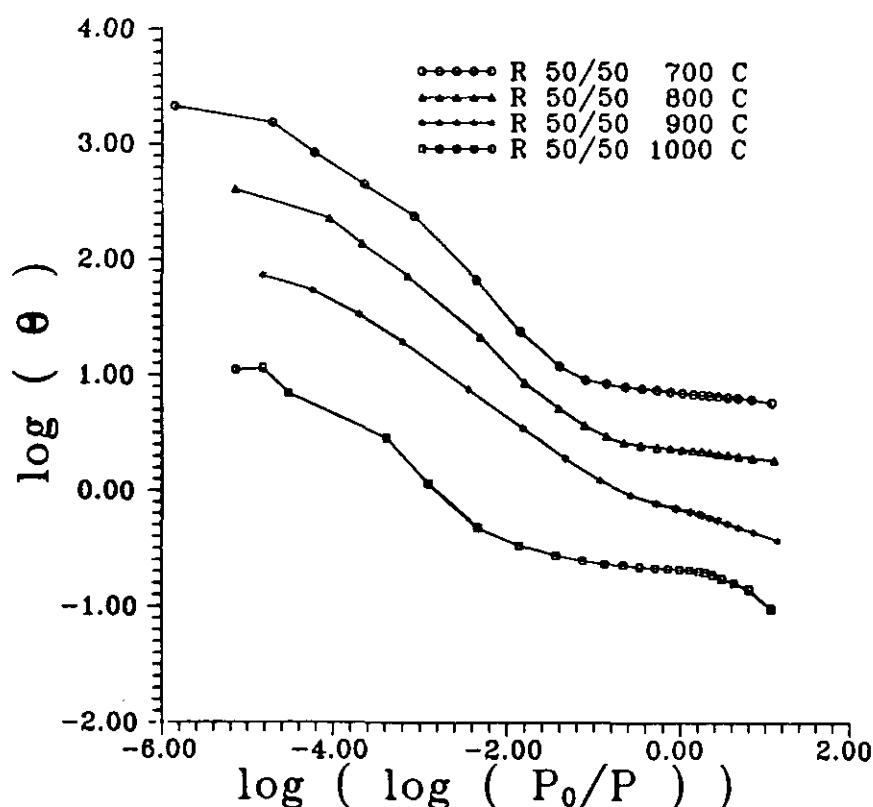


Figura 310.- Variación del logaritmo decimal del recubrimiento en función de $\log(\log(P_0/P))$ para el gel de relación sílice/zircona 50/50 tratado térmicamente.

En la Tabla LXXXVI se dan los valores de la contante fractal D_f .

TABLA LXXXVI

Valores de la constante de dimensión Fractal, D_f , para el gel de relación molar sílice/zircona 50/50 en función de la temperatura de tratamiento térmico.

T^a (°C)	700	800	900	1000
D_f	2,765	2,761	2,759	2,754

Los valores de D_f siguen aumentando respecto a la relación 84/16 aproximándose en cierta medida a los valores obtenidos para la zircona. Por tanto, un menor contenido en TEOS y un aumento del de zircona produce un aumento en el índice de fractalidad de la muestra. Como se vio en las anteriores muestras, D_f disminuye también con el tratamiento térmico, es decir, la muestra se va homogeneizando superficialmente pero de una manera muy lenta.

En la figura 311 se muestran las representaciones gráficas para la relación 25/75 tratada térmicamente entre 700°C y 1000°C.

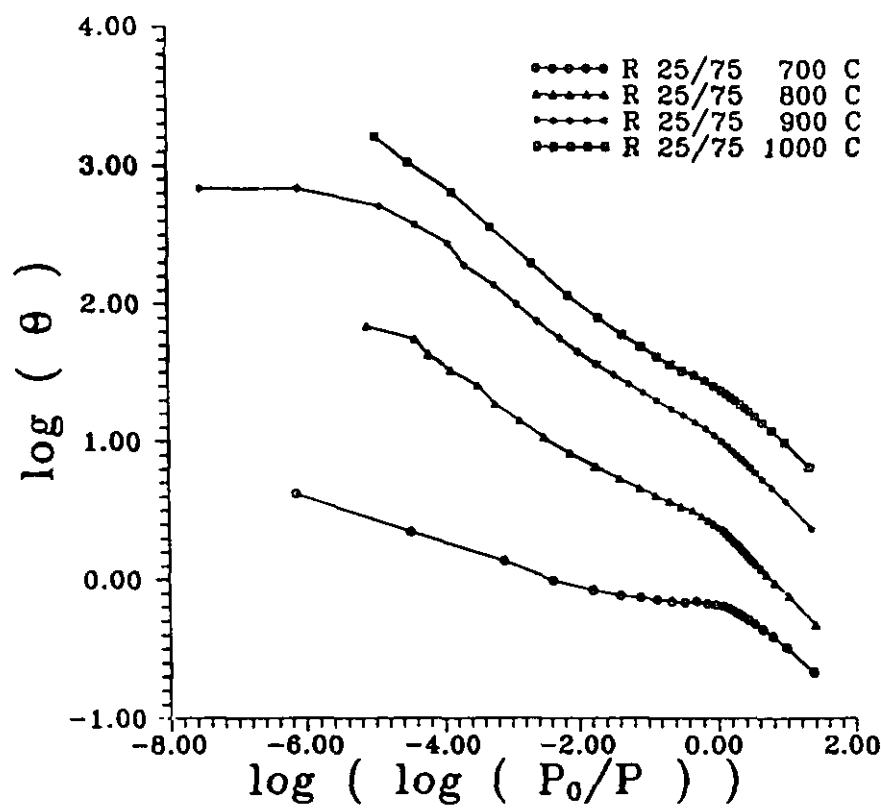


Figura 311.- Variación del logaritmo decimal del recubrimiento en función de $\log(\log(P_0/P))$ para el gel de relación sílice/zircona 25/75 tratado térmicamente.

Puede observarse como el comportamiento es prácticamente similar en todos los casos sin apreciarse nítidamente el cambio de régimen. Parece ser que la adsorción de nitrógeno se realiza compartiendo el régimen FHH y el de condensación capilar.

En la Tabla LXXXVII se dan los valores obtenidos para la constante fractal D_s .

En esta muestra se observa como D_s sigue aumentando principalmente para la muestra tratada a 700°C aproximándose al valor de la zircona. Sin embargo, las muestras tratadas a 800, 900 y 1000°C, decrece y el valor de la constante fractal toma valores inferiores incluso menores que para la relación 50/50. De todas formas, el valor es elevado indicando que la superficie es bastante fractal.

TABLA LXXXVII

Valores de la constante de dimensión Fractal, D_f , para el gel de relación molar sílice/zircona 25/75 en función de la temperatura de tratamiento térmico.

$T^{\circ} (^{\circ}C)$	700	800	900	1000
D_f	2,859	2,754	2,637	2,547

Para concluir con los resultados obtenidos mediante las isotermas de adsorción para determinar la fractalidad de las diferentes muestras, puede decirse que dicha fractalidad depende estrechamente de la velocidad del proceso de hidrólisis de los compuestos metalorgánicos, de forma que cuanto menor es su velocidad menor es su comportamiento fractal. En el caso de la sílice, la polimerización tridimensional se pierde cuando existen radicales orgánicos sin hidrolizar con lo que la reacción no puede continuar. Por su parte, el TPOZ posee una alta velocidad de hidrólisis lo que implica crecimiento por igual en las tres direcciones del espacio.

El efecto de la temperatura de tratamiento conduce a una pérdida de las características fractales, debido a una reordenación estructural, así como la evolución del producto final hacia un estado vítreo o bien una homogeneización superficial de forma que la superficie se hace más plana no habiendo autosemejanzas a corto alcance.

XIX.- CONCLUSIONES.

XIX.1.- Conclusiones referentes a los procesos de adición, hidrólisis y condensación y tratamiento térmico mediante espectroscopía infrarroja.

1.- El método propuesto y utilizado llevado a cabo en este Trabajo permite determinar con toda precisión el momento (tiempo) al cual tiene lugar la hidrólisis de los alcóxidos metálicos. En este sentido, se ha encontrado que para la relación molar $H_2O/TEOS=20$ la hidrólisis total del TEOS se produce 14 horas después de la adición de la solución hidrolizante agua y etanol. Sin embargo, para la hidrólisis total del propóxido de zirconio no es necesaria la utilización de la relación estequiométrica agua/alcóxido ya que ésta se produce con la mitad de la concentración de agua teórica, es decir, $H_2O/TPOZ=2$. Por tanto, en este caso, el tiempo transcurrido es de 1 hora. Para las diferentes relaciones molares $TEOS/TPOZ$ (84/16, 50/50 y 25/75), el tiempo de hidrólisis aumenta a medida que aumenta el contenido en TPOZ en la solución original.

En la relación 50/50, el TEOS no se hidroliza completamente sino que queda ocluido en la estructura microporosa interconectada de las partículas de hidróxido de zirconio. La hidrólisis total no se produce tampoco durante la etapa de secado. Durante la etapa de consolidación, cuando la temperatura de tratamiento es de $300^{\circ}C$ tiene lugar la eliminación del TEOS no hidrolizado, por la pirolización de los radicales orgánicos de esta molécula. Esta pirolización genera la aparición de carbón en la estructura del gel produciendo su ennegrecimiento.

Por tanto, de la experiencia adquirida aplicando el método propuesto al caso estudiado, cabe concluir que, el análisis mediante deconvolución gaussiana sería aplicable a cualquier tipo de precursor o alcóxido metálico, detectando con gran precisión el tiempo al cual se produce una reacción determinada, bien una hidrólisis (por disminución de la intensidad de banda infrarroja), bien una policondensación (por variación en la anchura media de banda), etc..

2.- La introducción de zircona en el medio de sílice genera una nueva banda en los espectros infrarrojos, centrada a 1000 cm^{-1} y que corresponde a la vibración de tensión Si-O-Zr. Esta banda aumenta en intensidad a medida que aumenta el contenido en propóxido de zirconio en la solución de partida.

El enlace Si-O-Zr se genera durante la etapa de hidrólisis y policondensación manteniéndose constante durante toda la etapa de secado. Únicamente, cuando se realiza el tratamiento térmico y para las relaciones 50/50 y 25/75, se observa un decrecimiento en la intensidad de esta banda, debido a la segregación de la zircona de la estructura de la red de

sílice. Este decrecimiento se hace más acusado a la temperatura de cristalización de la zircona (920 y 835°C respectivamente), proceso que colabora a la ruptura del retículo mixto formado por los enlaces Si-O-Zr.

3.- La presencia de las bandas infrarrojas situadas a 957 y 917 cm^{-1} confirma la existencia de grupos Si-OH y $=\text{Si}(\text{OH})_2$ en el gel de sílice obtenido de acuerdo con la asignación realizada por Krol y Lierop mediante espectroscopía Raman.

Durante el período de secado, estas bandas permanecen prácticamente inalteradas, disminuyendo en intensidad durante la consolidación hasta 700°C. A partir de esta temperatura, se desplazan hacia mayores frecuencias, aumentando su anchura y su intensidad, hasta los 1000°C, donde aparecen situadas a 990 y 925 cm^{-1} . Este fenómeno puede interpretarse teniendo en cuenta que la cristobalita, a diferencia de sílice vítrea y la sílice amorfa, presenta dos bandas situadas a 985 y 920 cm^{-1} . A medida que se incrementa la temperatura, y en coincidencia con lo observado por Iler en sílice amorfa, el gel obtenido sufre una deshidratación paulatina por condensación de grupos Si-OH y $\text{Si}(\text{OH})_2$ que tendría lugar hasta 700°C-800°C. A partir de estas temperaturas el desplazamiento de las bandas hacia las correspondientes a la cristobalita demuestra la superposición con el fenómeno de deshidratación de una reestructuración del retículo que tiende a adoptar estructuras y por tanto a su vitrificación. A medida que aumenta el contenido en TPOZ en la solución original, el comportamiento de estas bandas cambia totalmente, decreciendo a medida que aumenta el contenido en hidróxido de zirconio en la muestra y, por lo tanto, desapareciendo la tendencia a formar estructuras tipo cristobalita.

En el caso del gel de sílice, la deshidratación se lleva a cabo lentamente hasta 900°C, temperatura a partir de la cual es apreciable una brusca eliminación de "agua" ($\text{Si-OH} + \text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$), siendo total a 1000°C, temperatura a la cual tiene lugar la vitrificación.

Por el contrario, en el compuesto que contiene un 16% de óxido de zirconio (relación 84/16), la deshidratación comienza a temperaturas mucho más bajas, del orden de los 400-500°C, lo que demuestra que la presencia de microporos en la estructura es fundamental en el proceso de eliminación de los grupos OH libres.

4.- De las dos bandas características de la sílice correspondientes a la vibración de tensión antisimétrica Si-O-Si situadas a 1170 y 1065 cm^{-1} , la componente de mayor frecuencia pierde intensidad a medida que aumenta el contenido en zirconio. Así, para la relación 25/75 la sílice únicamente origina una banda centrada a 1065 cm^{-1} . Estos hechos demostrarían la paulatina sustitución de unidades tetraédricas de sílice por unidades octaédricas de zircona, para dar lugar

al retículo mixto sílice-zirconio, enlaces Si-O-Zr, caracterizado también por la banda a 1000 cm^{-1} anteriormente comentada.

Para esta relación (25/75) y en términos generales para los geles con un alto contenido en ZrO_2 , el tratamiento térmico produce la ruptura de estos enlaces y, en consecuencia, la segregación de la zircona generándose enlaces Si-O-Si y Zr-O-Zr, apareciendo las dos bandas anteriormente comentadas cuando la temperatura de tratamiento es superior a 400°C .

5.- El análisis de los espectros infrarrojos del precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente hasta 1000°C demuestra que existen el mismo número de bandas, en la misma posición y con idéntica anchura media, tanto en las zirconas amorfas como en las tetragonales y monoclinicas. La transformación de una fase en otra únicamente conlleva un aumento o disminución de intensidad en dichas bandas y por tanto es posible cuantificar la proporción de una u otra fase mediante la relación de intensidades de las bandas características de las mismas.

XIX.2.- Conclusiones referentes al estudio mediante ATD, DSC y pérdida en peso.

6.- Durante la etapa de secado (50°C hasta peso constante), la muestra que presenta una mayor pérdida en peso es la formada únicamente por sílice, disminuyendo dicha pérdida a medida que aumenta el contenido en zirconio. Esta menor disminución es debida a la formación de una mayor cantidad de precipitado de hidróxido de zirconio al cual se unen moléculas de agua mediante enlace coordinado. En el caso de composición 84/16, el precipitado existe indudablemente a escala nanométrica. Este hecho es el responsable de la reducción de la velocidad de hidrólisis apuntada en la primera conclusión. Por el contrario, durante la etapa de consolidación (tratamiento térmico a distintas temperaturas), la pérdida en peso es máxima para el precipitado de hidróxido de zirconio debido a la eliminación de dicho agua de coordinación, disminuyendo la pérdida a medida que aumenta el contenido en sílice.

7.- El agua de coordinación unida al precipitado de hidróxido de zirconio se pone de manifiesto por la aparición de un pico endotérmico situado a 394°C en los respectivos registros DSC. Este pico está situado inmediatamente antes del exotérmico a 452°C asociado a la cristalización zircona amorfa-zircona tetragonal.

El análisis detallado de estos dos picos y su variación con el tratamiento térmico demuestra que este tipo de agua se elimina a partir de 200°C de forma continua durante dicho

tratamiento, produciéndose la eliminación total a 400°C. La cristalización de la zircona está asociada a la eliminación de dicho agua y transcurre durante todo el proceso de eliminación de ésta, de modo que la cantidad de fase cristalizada (aunque no sea detectada por difracción de Rayos X) es proporcional a la cantidad de agua eliminada.

8.- Para las muestras de diferente relación molar sílice/zircona, la intensidad del pico de cristalización observado mediante ATD para la transformación de la zircona amorfa en tetragonal no es tan intenso como sería de suponer según el contenido en zircona. Por tanto, esto implica que en estas muestras, una gran proporción de este óxido se encuentra incorporado a una red mixta formada por enlaces Si-O-Zr, que viene confirmado por los espectros infrarrojos.

XIX.3.- Conclusiones referentes a la adsorción de nitrógeno.

9.- El método sol-gel conduce a materiales silíceos microporosos incluso a la temperatura de tratamiento de 1000°C. Así por ejemplo, y debido a la alta relación agua/TEOS estudiada, la muestra tratada térmicamente entre 700 y 1000°C presenta una distribución de poros muy estrecha, siendo dichos poros de un tamaño medio comprendido entre 15 y 18 Å.

Los productos formados exclusivamente por hidróxido de zirconio presentan distribuciones de poros dependientes del tratamiento térmico. La muestra tratada a 300°C es microporosa, la tratada a 500°C es micro y mesoporosa con un tamaño de poro medio de entre 16 y 20 Å, mientras que las muestras tratadas a 900 y 1000°C son principalmente mesoporosas con un tamaño de poro medio de 90 Å. Por tanto, el tratamiento térmico induce a una reestructuración del precipitado eliminándose los microporos y evolucionando hacia muestras libres de rugosidades.

La introducción de una cantidad de zircona en el medio de sílice, relación 84/16, proporciona materiales libres de microporos, con una baja superficie específica debido a la formación masiva del retículo mixto Si-O-Zr, ya comentada en esta composición, que da lugar a una estructura no porosa. A medida que aumenta el contenido en zirconio, relaciones 50/50 y 25/75, la superficie específica aumenta como consecuencia de la precipitación del hidróxido de zirconio, apareciendo estructuras porosas (micro, meso y macro), debidas ahora a dicho precipitado. Durante el tratamiento térmico de estos compuestos la porosidad desaparece gradualmente, y en especial la microporosidad que se elimina totalmente con la cristalización de la zircona, manteniéndose entonces la meso y macroporosidad.

10.- Para el gel de sílice tratado térmicamente, el valor de la constante fractal, D_f , es intermedio entre una estructura no fractal ($D_f=2$) y una totalmente fractal ($D_f=3$), siendo dicho valor de 2,57 a 700°C. Esto es consecuencia de la lenta velocidad de hidrólisis de los radicales orgánicos del TEOS, de forma que la polimerización no se produce por igual en las tres direcciones del espacio sino que existen algunas direcciones preferentes.

El precipitado de hidróxido de zirconio es prácticamente fractal en superficie, siendo el valor de D_f de 2,92 para la muestra tratada a 300°C. Esta elevada fractalidad es debida a la gran velocidad de hidrólisis de los radicales orgánicos que se produce por igual en las tres direcciones del espacio.

La adición de zircona, y a medida que aumenta el contenido en ésta, da lugar a un aumento del carácter fractal de superficie de las diferentes composiciones.

Para todas las muestras estudiadas, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico disminuye el valor de la constante fractal, esto es disminuyen las fractalidades o autosemejanzas de las superficies, o lo que es lo mismo: el tratamiento térmico provoca una disminución paulatina de la microrugosidad tendente a una desaparición de la rugosidad total y, en definitiva, a un alisamiento de la superficie.

XIX.4.- Conclusiones referentes a la cromatografía gas-sólido a dilución infinita.

11.- El gel de sílice tratado térmicamente entre 700 y 900°C es altamente energética como demuestra el alto valor de la componente de London, siendo máximo para la muestra tratada a 800°C, $\gamma_s^D=90,41 \text{ mJm}^{-2}$. La muestra tratada a 1000°C presenta una disminución muy drástica, hasta un valor de $\gamma_s^D=8,66 \text{ mJm}^{-2}$ (similar al que presentan los vidrios inorgánicos), indicando que la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil. Por tanto, mientras que los geles tratados entre 700 y 900°C se comportan como sílices amorfas, los tratados a 1000°C se comporta totalmente como un vidrio de sílice.

Para el precipitado de hidróxido de zirconio, la interacción depende de la estructura cristalina, siendo máxima para la fase amorfa, $\gamma_s^D=162,30 \text{ mJm}^{-2}$, y mínima para la fase monoclinica, $\gamma_s^D=120,44 \text{ mJm}^{-2}$. Por tanto, esta muestra tiene una mayor capacidad de producir dipolos en los vapores orgánicos no polares que la sílice.

La introducción de ZrO_2 en el gel de sílice provoca que, la componente de London aumente a medida que aumenta el contenido en hidróxido de zirconio, siendo mínima para la relación 84/16, $\gamma_s^D=26,02 \text{ mJm}^{-2}$, y máxima para la relación 25/75, $\gamma_s^D=114,61 \text{ mJm}^{-2}$.

Para todas las relaciones sílice/zircona estudiadas, la componente de London disminuye a medida que aumenta el tratamiento térmico realizado sobre las muestras, siendo mínima para la relación 84/16, $\gamma_s^D=3,12 \text{ mJm}^{-2}$, y máxima para la relación 25/75, $12,91 \text{ mJm}^{-2}$ a la temperatura de tratamiento de 1000°C . Estos valores tan bajos se deben a la reestructuración del material de sílice provocada por la introducción de zircona (desaparición de porosidad, estabilización de cargas superficiales, ...), reestructuración que hace disminuir su energía superficial. Incluso en la relación 25/75, la cristalización de la zircona no induce a un incremento acusado del valor de la componente de London.

Todos los valores de las variables termodinámicas disminuyen a medida que aumenta el tratamiento térmico realizado sobre las muestras indicando que se produce una pérdida de energía superficial.

12.- Respecto de las constantes ácidas y básicas de la superficie, el gel de sílice tratado entre 700 y 900°C presenta unos valores de la constante ácida muy similares, mientras que la constante básica disminuye drásticamente, pasando de $-0,02$ a 700°C a $-0,102$ a 900°C . El valor negativo de esta constante implica que la interacción entre la superficie y los vapores ácidos es de tipo repulsivo, es decir, la superficie es también muy ácida. Por lo que respecta a la muestra tratada a 1000°C , tanto la constante ácida como la básica son muy débiles, $K_A=0,08$ y $K_B=0,057$, implicando que la superficie de la sílice es totalmente neutra tanto para la interacción con vapores no polares como polares. Este comportamiento demuestra de nuevo que los geles de sílice obtenidos por la vía sol-gel, presentan un comportamiento similar a una sílice amorfa hasta $900\text{-}1000^\circ\text{C}$, temperatura a la cual se produce la vitrificación del material.

Para la muestra formada por hidróxido de zirconio, a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico, aumenta el carácter básico de la superficie disminuyendo el carácter ácido como indica el valor de las constantes ácidas y básicas. Así, mientras que la constante ácida es máxima a la temperatura de tratamiento de 500°C , $K_A = 0,87$, ésta disminuye hasta $0,77$ para la muestra tratada a 1000°C . Por su parte, la constante básica, K_B , es mínima para la muestra de 500°C , $0,21$, siendo máxima para la muestra tratada a 1000°C , $0,706$.

Estos resultados experimentales demuestran contundentemente que la superficie de la zircona precipitada tratada hasta 1000°C puede presentar tanto comportamientos ácidos como básicos, y no únicamente básicos como normalmente es considerado o adoptado.

Para las muestras de relación 84/16 y 50/50 tratadas entre 700 y 1000°C , el carácter ácido de la superficie disminuye con el tratamiento térmico, mientras que para la relación 25/75 el carácter se invierte por la segregación de la zircona del interior de la red de sílice. Mientras que

para las relaciones 84/16 y 50/50, los valores de K_A pasan de 1,61 a 1,15 y de 1,56 a 1,08, respectivamente, en la relación 25/75 dicho valor pasa de 1,03 a 1,29. Por lo que respecta al carácter básico, éste se mantiene prácticamente constante en la relación 84/16, aumenta para la relación 50/50 debido a la segregación de la zircona de la red de sílice, como zircona amorfa, y disminuye para la relación 25/75 debido a la cristalización de esta zircona en la fase tetragonal.

13.- Todas las representaciones del valor de la componente específica, I_{sp} , en función del carácter donador o aceptor de los vapores polares no se ajustan perfectamente a una recta. Por tanto, las interacciones adsorbente-adsorbato no son debidas únicamente a interacciones ácido-base sino que además existe una gran contribución de las interacciones producidas por enlace de hidrógeno y otras fuerzas polares.

14.- El análisis del virial de las interacciones gas-sólido permite evaluar la naturaleza cristalina de cualquier tipo de muestra. La desviación de los datos experimentales con relación al modelo teórico de interacción gas-cristal son indicativos de la presencia de fases amorfas o vítreas. Así, para las muestras de gel de sílice tratadas entre 700 y 900°C los resultados obtenidos mediante dicho análisis varían de acuerdo con los datos obtenidos por BET e ΔH . Sin embargo, la muestra de gel de sílice tratada a 1000°C presenta un comportamiento totalmente diferente, corroborando una vez más la naturaleza vítrea de esta muestra.

Para el precipitado de hidróxido de zirconio tratado térmicamente, el análisis del virial se aproxima más al obtenido por BET e ΔH cuando aumenta la cristalinidad de la muestra.

Con respecto a las diferentes relaciones sílice-zircona dicho análisis muestra los tres comportamientos, es decir, dependiendo de la temperatura de tratamiento las muestras son vítreas relación 84/16 (700-1000°C) y 50/50 (700-900°C), amorfas 50/50 (1000°C) y 25/75 (700-800°C) y cristalinas 25/75 (900-1000°C).

X.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Scherer, G.W., *Yogyo-Kyokai Shi*, **95** [1] (1987) 31
- 2.- Livage, J. y Lemerle J., *Ann. Rev. Mater. Sci*, **12** (1982), 103.
- 3.- Hench, L.L y Ulrich D.R., " Ultrastructure Procesing of ceramics glases and composites", Wiley-Interscience. J. Wiley & Sons. N.Y. 1984.
- 4.- Dislich, H., Hinz, P., *J. Non-Crystalline Solids*, **48** (1982) 11.
- 5.- Brinker, C.J., Hurd A.J., Frye G.C., Schunk, P.R., Ashley, C.S., *J. Ceram. Soc. of Japan. Int. Ed.*, **99** (1991) 843.
- 6.- Mackenzie, J.D., *J. Non-Crystalline Solids*, **48** (1982) 1.
- 7.- Lewis, C.R., *J. Non-Crystalline Solids*, **20** (1976) 15.
- 8.- Kamiya, K., Sakka, S. y Tatemichi, Y., *J. Mat. Sci.*, **15** (1980) 1765.
- 9.- Yamane, M., Aso, S., Okano, S., y Sakaino, T. *J. Mat. Sci.*, **14** (1979) 607.
- 10.- Decottignies, M., Phalippou, J. y Zarzycki, J., *J. Mat. Sci.*, **13** (1978) 2605.
- 11.- Speer, R.J., *J. Organic Chem.*, **14** (1949) 655.
- 12.- Adkins, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 1151.
- 13.- Shuka, B.S., *J. Non-Crystalline Solids*, **101** (1988) 263.
- 14.- Nogami, M. y Moriya, Y., *J. Non-Crystalline Solids*, **37** (1980) 191.
- 15.- Sakka, S. y Kamiya, K., *J. Non-Crystalline Solids*, **48** (1982) 31.
- 16.- Pope, A. y Mackenzie, J.D., *J. Non-Crystalline Solids*, **87** (1986) 185.
- 17.- Assink, R.A., Kay, B.O., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21** (1991) 491.
- 18.- Brinker, C.J., *J. Non-Crystalline Solids*, **48** (1982) 47.
- 19.- Boonstra, A.H., Bernards, T.N.M., *J. Non-Crystalline Solids*, **105** (1988) 207.
- 20.- Adachi, T., Sakka, S., *J. Non-Crystalline Solids*, **100** (1988) 250.
- 21.- Scherer, G.W., *J. Non-Crystalline Solids*, **87** (1986) 199.
- 22.- Zarzycki, J., Prassas, M., Phalippou, J., *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 3371.
- 23.- Zarzycki, J., "Advances in Ceramics", Vol. 4. *Am. Ceram. Soc.* (1982).
- 24.- Iler, A.K., "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates". Cornell Univ. Press, N.Y., 1955.
- 25.- Mizuno, T., Nagata, H., Manabe, S., *J. Non-Crystalline Solids*, **100** (1988) 236.
- 26.- Prassas, M., Phalippou, J., Zarzycki, J., *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) 1656.
- 27.- Klein, L.C., "Sol-gel Technology for thin Films, Fibres, Preforms, Electronics and Speciality Shapes". Noyes Publications. 1988.
- 28.- Wood, D.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983) 693.
- 29.- Yamane, M., Aso, S., Sakaino, T., *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 865.

- 30.- Scherer, G.W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1977) 236.
- 31.- Zarzycki, J., *J. Non-Crystalline Solids*, **48** (1982) 105.
- 32.- Osuka, T., *J. Non-Crystalline Solids*, **82** (1986) 154.
- 33.- Schroeder, H., *Physics of Thin Films*, **5** (1969) 87.
- 34.- Villegas, M.A., "Preparación de vidrios obtenidos por el procedimiento sol-gel". Tesis Doctoral. Univ. Complutense. Madrid 1987.
- 35.- Bradley, D.C., Mehrotra, R.C., Gaur, D.P. "Metal Alkoxides", Academic Press. 1978.
- 36.- McCarthy, G.J., Roy, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1971) 639.
- 37.- Chen, K.C., Tsuchiya, T., Mackenzie, J.D., *J. Non-Crystalline Solids*, **81** (1986) 227.
- 38.- Aelion, R., Loebel, A., Eirich, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 5705.
- 39.- Re, N., *J. Non-Crystalline Solids*, **142** (1992) 1.
- 40.- Adrianov, K.A., Zhdanov, A.A., *J. Polym. Sci.*, **30** (1958) 513.
- 41.- Cotton, F.A., "La teoría de grupos aplicada a la Química". Ed Limusa, Mexico, 1983.
- 42.- Ypenburg, J.W., Gerding, H., *Recueil*, **91** (1972) 1245.
- 43.- Matos, M.C., Ilharco, L.M., Almeida, R.M., *J. Non-Crystalline Solids*, **147&148** (1992) 232.
- 44.- Yoshino, H., Kamiya, K., Nasu, H., *J. Non-Crystalline Solids*, **126** (1990) 68.
- 45.- Chu, P., Clarck, D.E., *Spectrosc. Lett.*, **25** [2] (1992) 201.
- 46.- Almeida, R.M., *J. Non-Crystalline Solids*, **106** (1988) 347.
- 47.- Bertoluzza, A., Fagnano, C., Morelli, M.A., Gotardi, V., Guglielmi, M., *J. Non-Crystalline Solids*, **48** (1982) 117.
- 48.- Almeida, R.M., y Pantano, C.G., *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 4225.
- 49.- Mukherjee, S.P., Sharma, S.K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986) 806.
- 50.- Artaki, I., Bradley, M., Zerda, T.W., Jonas J., *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4399.
- 51.- Gaskell, P.H., Johnson, D.W., *J. Non-Crystalline Solids*, **20** (1976) 71.
- 52.- Hass, M., *J. Phys. Chem. Solids.*, **31** (1970) 415.
- 53.- Wood, D.L., Rabinovich, E.M., *Appl. Spectros.*, **43** [2] (1989) 263.
- 54.- Mulder, C.A.M., Damen, A.A.J.M., *J. Non-Crystalline Solids*, **93** (1987) 169.
- 55.- Gottardi, V., Guglielmi, M., Bertoluzza, A., Fagnano, C., Morelli, M.A., *J. Non-Crystalline Solids*, **63** (1984) 71.
- 56.- Tohge, N., Moore, G.S., Mackenzie, J.D., *J. Non-Crystalline Solids*, **63** (1984) 95.
- 57.- Gonzalez Oliver, J.R., James, P.F., Rawson, H., *J. Non-Crystalline Solids*, **48** (1982) 129.
- 58.- Chukin, G.D., Malevich, V.I., *Appl. Spectros.*, **26** (1977) 223.
- 59.- Brinker, C.J., Roth, E.P., Scherer, G.W., Tallant, D.R., *J. Non-Crystalline Solids*, **71** (1985) 171.

- 60.- Maniar, P., Navrotsky, A., Rabinovich, E.M, Wood, D.L, Kopylov, N.A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121** (1988) 323.
- 61.- Rabinovich, E.M., Wood, D.L, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73** (1976) 251.
- 62.- Kamiya, K., Yoko, T., Tanaka, K., Takeuchi, M., *J. Non-Crystalline Solids*, **121** (1990) 182.
- 63.- Klein, L.C., Gallo, T.A., Garvey, G.J., *J. Non-Crystalline Solids*, **63** (1984) 13.
- 64.- West, J.K., Hench, L.L., Zhu, B., Cheng, Y.C., *J. Non-Crystalline Solids*, **121** (1990) 51.
- 65.- Bensesi, H.A., Jones, A.C., *J. Phys. Chem.*, **63** (1959) 179.
- 66.- Spitzer, W.G., Kleinman, D.A., *Phys. Rev.*, **121** (1961) 1324.
- 67.- Kleinman, D.A., Spitzer, W.G., *Phys. Rev.*, **125** (1962) 16.
- 68.- Scott, J.F., Porto, S.P.S., *Phys. Rev.*, **14** (1967) 903.
- 69.- Lee, S.W., Condrate, R.A., *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 2951.
- 70.- Nogami, M., *J. Non-Crystalline Solids*, **69** (1985) 415.
- 71.- Nogami, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) c258.
- 72.- Best, M.F., Condrate, R.A., *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985) 994.
- 73.- Edney, C.V., Condrate, R.A., Crandall, W.B., Washborn, M.E., *J. Mater. Sci. Lett.* **6** (1987) 308.
- 74.- Bobkova, N.M., Tizhovka, Zh. S., Tizhovka, V.V., Cherenda, N.G., *J. Appl. Spectros.*, **31** (1980) 1156.
- 75.- Hubin, R., Tarte, P., *Spectrochim. Acta*, **27A** (1971) 683.
- 76.- Dawson, P., Hargreave, M.M., Wilkinson, G.R., *J. Phys.*, **c4** (1971) 240.
- 77.- Nicola, J.H., Rutt, H.N., *J. Phys.*, **7** (1974) 1381.
- 78.- Gonzalez-Vilchez, F., Griffith, W.P., *J. Chem. Soc. Dalton II*, (1972) 1416.
- 79.- Pasto, A.E., Condrate, R.A., *Adv. Raman Spectros.*, **1** (1972) 1416.
- 80.- McDevitt, N.T., Baun, W.L., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47** (1964) 622.
- 81.- Phillipi, C.M., Mazdiyasni, K.S., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54** (1971) 254.
- 82.- Keramidas, V.G., White, W.B., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **59** (1974) 22.
- 83.- Perry, C.H., Liu, D.W., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68** (1985) c184.
- 84.- Mitsuhashi, T. Ichihara, M., Tatsuke, U., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57** (1974) 97.
- 85.- Hever, A.H., Claussen, N., Kriven, W.M., Ruhle, M., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **65** (1982) 642.
- 86.- Nogami, M., Tomozawa, M., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69** (1986) 99.
- 87.- Lin, Y, Jijian, Ch., *J. Non-Crystalline Solids*, **112** (1989) 442.
- 88.- Nagarajan, V.S., Rao, K.J., *J. Matter. Sci.*, **24** (1989) 2140.
- 89.- Ross, S., Olivier, J.P., "On Physical Adsorption". Inters. J. Wiley & Sons. 1964.
- 90.- Clark, A., "The Theory of Adsorption and Catalysis". Academic Press. 1970.

- 91.- Schultz, J., Lavielle, L., Martin, C., *J. de Chimie Physique*, **84** (1987) 231.
- 92.- Dorris, G.M., Gray, D.G., *J. Colloid Interface Sci.*, **77** (1980) 353.
- 93.- Martin, R.L., *Anal. Chem.*, **33** (1961) 341.
- 94.- Hartkopf, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **40** (1972) 313.
- 95.- Hauxwell, F., Ottewill, R.H., *J. Colloid Interface Sci.*, **34** (1970) 473.
- 96.- Mathur, D.S., Saha, N.C., *J. Chromatog.*, **138** (1977) 33.
- 97.- Fowkes, F.M., *J. Colloid Interface Sci.*, **28** (1968) 493.
- 98.- Gaines, G.L., *J. Polym. Eng. Sci.*, **12** (1972) 1.
- 99.- Saint Flour, C., Papirer, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **91** (1983) 69.
- 100.- Guttman, V., "The Donnor-Acceptor Approach to Molecular Interactions". Plenum Press. N.Y. 1978.
- 101.- Saint Flour, C., Papirer, E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21** [4] (1982) 666.
- 102.- Ligner, G., Vidal, A., Balard, H., Papirer, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **134** (1990) 486.
- 103.- Cvetanovic, R.J., Duncan, F.J., Falconer, W.E., *Canad. J. Chem.*, **42** (1964) 2410.
- 104.- Drago, R.S., Parr, L.G., Chamberlain, C.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3203.
- 105.- Schultz, J., Lavielle, L., Martin, C., *J. Adhesion*, **23** (1987) 45.
- 106.- Papirer, E., Perrin, J.M., Siffert, B., Philipponeau, G., *J. Colloid Interface Sci.*, **144** (1991) 263.
- 107.- Dong, S., Brendle, M., Donnet, J.B., *Chromatographia*, **28** (1989) 469.
- 108.- Fowkes, F.M., *J. Adhes. Sci. Tech.*, **1** [9] (1987) 7.
- 109.- Kessaissia, Z., Papirer, E., Donnet, J.B., *J. Colloid Interface Sci.*, **82** (1981) 526.
- 110.- Bilinski, B., Chibowski, E., *Power Technol.*, **35** (1983) 39.
- 111.- Fowkes, F.M., *J. Phys. Chem.*, **66** (1982) 382.
- 112.- Panzer, J., *Colloid Inter. Sci.*, **44** (1973) 1.
- 113.- Synder, L.R., *J. Colloid Interface Sci.*, **23** (1967) 577.
- 114.- London, F., *Trans. Faraday Soc.*, **33** (1937) 8.
- 115.- Handobook of Chemistry and Physics, 64 Ed.
- 116.- Donnet, J.B., Park, S.J., Balard, H., *Chromatographia*, **31** 9/10 (1991) 434.
- 117.- Healy, M.H., Wieserman, L.F., Arnett, E.M., Weffers, K., *Langmuir*, **5** (1989) 114.
- 118.- Michels, J.J., Dorsey, G.J., *Langmuir*, **6** (1990) 414.
- 119.- Bourdeau, S.P., Cooper, W.T., *Anal. Chem.*, **59** (1987) 353.
- 120.- Scheriber, H.P., Wertheimer, M.R., Lambla, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27** (1982) 2269.
- 121.- Diaz Peña, M., Roig Muntaner, A., "Química-Física". Ed. Alhambra 1978.
- 122.- Snyder, L.R., "Principles of Adsorption Chromatography". Marcel Dekker. N.Y. 1968.

- 123.- Steele, W.A., Halsey, G.D., *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 1979.
- 124.- Sams, J.R., Constabaris, G., Halsey, G.D., *J. Phys. Chem.*, **64** (1960) 1689.
- 125.- Rybolt, T.R., Mitchell, R.L., Waters, C.M., *Langmuir*, **3** (1987) 326.
- 126.- Rybolt, T.R., Pierrotti, R.A., *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 4413.
- 127.- Stroud, H.J.F., Richards, E., Limcharoen P., Parsonage, N.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans .*, **72** [1] (1976) 942.
- 128.- Derrah, R.I., Ruthven, D.M., *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 996.
- 129.- Diaz Peña, M., "Termodinámica Estadística". Ed. Alhambra 1979.
- 130.- Rybolt, T.R., English, K.J., *AlChE.*, **34** [7] (1988) 1207.
- 131.- Rybolt, T.R., Zhang, X., Wall, M.D., Thomas, H.E., Mullinax, L.E., Lee, J.R., *J. Colloid Interface Sci.*, **149** [2] (1992) 359.
- 132.- Rybolt, T.R., Wall, M.D., Thomas, H.E., Bramblett, J.W., Phillips, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **138** (1990) 113.
- 133.- Schaefer, D.W., *Mater. Res. Bull.*, **22** (1988) 22.
- 134.- Schaefer, D.W., *Science*, **243** (1989) 1023.
- 135.- Mandelbrot, B.B., "The Fractal Geometry of Nature". Ed. Freeman. S. Francisco 1982.
- 136.- Avnir, D., Farin, D., Pfeifer, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **103** (1985) 1, 112.
- 137.- Pfeifer, P., Avnir, D., *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 7.
- 138.- Avnir, D., Pfeifer P., *Nouv. J. Chim.*, **7** (1983) 2, 71.
- 139.- Avnir, D., Farin, D., Pfeifer, P., *Nature*, **308** (1984) 261.
- 140.- Farin, D., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 2039.
- 141.- Pfeifer, P., Cole, M.W., *New J. Chem.*, **14** (1990) 221.
- 142.- Ehrburger-Dolle, F., Dallamano, J., Pajonk, G.M., Elaloui, E., *Stud. Surface Science and Catalysis*, 1994.
- 143.- Rubio J., "Estudio de la reacción con amoníaco de un vidrio del sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ". Tesis Doctoral. Univ. Complutense. Madrid 1983.
- 144.- Rodriguez, M.A., "Contribución al estudio de las reacciones de vidrios silicobóricos con disoluciones acuosas". Tesis Doctoral. Univ. Complutense. Madrid 1985.
- 145.- Nieto, M.I., "Reacción con amoníaco de vidrios que contienen B_2O_3 como formador de red". Tesis Doctoral. Univ. Complutense. Madrid 1984.
- 146.- Raso, M.A., Tortajada, J., Escolar, D., Acción, F., *Comput. Chem.*, **11** [2] (1987) 125.
- 147.- Debsikdar, J.C., *J. Non-Crystalline Solids*, **86** (1986) 231.
- 148.- Limpo, J., "Estudio de la hidrólisis del tetraetilortosilicato utilizado en la obtención de materiales vitreos via sol-gel". Tesina. Univ. Complutense. 1992.

- 149.- Fernández, A., "Estudio de la hidrólisis del tetrapropóxido de zirconio utilizado para la obtención de materiales cerámicos via sol-gel". Tesina. Univ. Complutense. 1992.
- 150.- de Boer, J.H., "The Dynamical Character of Adsorption". Clarendon Press, Oxford, 1953.
- 151.- Nieto, M.I., Diez, J.C., Oteo J.L., Dabrio M.V., *Chromatog.*, **12** (1979) 111.
- 152.- Nelsen, F.M., Eggertsen, F.T., *Anal. Chem.*, **30** (1958) 1357.
- 153.- Assink, R.A., Kay, B.D., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21** (1991) 491.
- 154.- Morrow, B.A., McFarlan, A.J., *J. Non-Crystalline Solids*, **120** (1990) 61.
- 155.- Orcel, G., Phalippou, J., Hench, L.L., *J. Non-Crystalline Solids*, **88** (1986) 114.
- 156.- Pauthe, M., Phalippou, J., Corriu, R., Leclercq, D., Vioux, A., *J. Non-Crystalline Solids*, **113** (1989) 21.
- 157.- Etienne, J., Larbot, A., Guizard, C., Cot, L., Alary, J.A., *J. Non-Crystalline Solids*, **125** (1990) 224.
- 158.- Livage, J., Doi, K., Mazieres, C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [6] (1967) 349.
- 159.- Farmer, V.C. "The Infrared Spectra of Minerals". American Ceramic Society, Inc. Columbus, Ohio. 1970.
- 160.- Krol, D.M., Lierop, J.G., *J. Non-Crystalline Solids*, **68** (1984) 163.
- 161.- Conley, R.T., "Espectroscopía Infrarroja". Ed. Alhambra. 1979.
- 162.- Baker, A.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 3598.
- 163.- Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Wiley Interscience. N.Y. 1986.
- 164.- Yoldas, B.E., *J. Non-Crystalline Solids*, **51** (1982) 105.
- 165.- Brinker, C.J., Mukherjee, S.P., *J. Mat. Sci.*, **16** (1981) 1980.
- 166.- Brinker, C.J., Scherer, G.W., *J. Non-Crystalline Solids*, **70** (1985) 301.
- 167.- Yoldas, B.E., *J. Mat. Sci.*, **14** (1979) 1843.
- 168.- Kawaguchi, T., Hishikura, J., Kokubu, Y., *J. Non-Crystalline Solids*, **63** (1984) 61.
- 169.- Harkins, W.D., Jura, G., *J. Chem. Phys.*, **11** (1943) 430.
- 170.- Halsey, G.D., *J. Chem. Phys.*, **16** (1948) 931.
- 171.- Schull, C.G., Elkin, P.B., Roess, L.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 1405.
- 172.- Cranston, R.W., Inkley, F.A., *Advan. Catal.*, **9** (1957) 143.
- 173.- Lippens, B.C., Linsen, B.G., de Boer, J.H., *J. Catalysis*, **3** (1964) 32.
- 174.- Pierce, C., *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 3673.
- 175.- Bering, B.P., Dubinin, M.M., Serpinsky, V.V., *J. Colloid Interface Sci.*, **21** (1966) 378.
- 176.- Dubinin, M.M., *J. Colloid Interface Sci.*, **23** (1967) 487.

- 177.- Sing, K.S.W., "Proc. Int. Symp. Surface Area Determination". Butterworths, London (1970).
- 178.- Brunauer, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940) 1723.
- 179.- Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 1405.
- 180.- Allen, T., "Particle Size Measurement". Chapman y Hall, 3ª Ed., N.Y. 1981.
- 181.- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309.
- 182.- de Boer, J.H., "The Sturcture and Properties of Porous Materials". Butterworths, London (1958).
- 183.- Greg, S.J., Sing, K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity". 2ª Ed. Academic Press. London (1982).
- 184.- Condrate, S.R., "Introduction to Glass Science". Ed. Pye, L.D., Stevens, H.J. & LaCourse W.C., Plenum Press. N.Y. 1972.
- 185.- Kaliszewski, M.S., Hever, A.H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [6] (1990) 1504.
- 186.- Fernández, A., Bautista, C., Rubio, J., Oteo, J.L., Third Euro-Ceramics, V.1, 393, 1993.
- 187.- Sharma, S.K., Matson, D.W., Philpotts, J.A., Roush, T.L., *J. Non-Crystalline Solids*, **68** (1984) 99.
- 188.- Katz, S., Gray, D.G., *J. Colloid Interface Sci.*, **82** [2] (1981) 318.
- 189.- Donnet, J.B., Qin, R., Wang, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **153** [2] (1992) 572.
- 190.- Olson, D.R., Rybolt, T.R., Bodine, D.S. y Wall, M.D., *J. Colloid Interface Sci.*, **159** (1993) 205.
- 191.- Rybolt, T.R., Pierrotti, R.A., *AlChe Journal*, **30** [3] (1984) 510.